

SÉRIE A, N° 1809
N° D'ORDRE :
2675

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. PARODI

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN PAR
LA MÉTHODE DES RAYONS RESTANTS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le Juin 1938 devant la Commission d'examen

15 NOV 1938

MM. COTTON	<i>Président.</i>
L. BRILLOUIN.	} <i>Examineurs.</i>
CROZE	

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS
6, RUE DE LA SORBONNE 6

—
1938

SÉRIE A, N° 1809

N° D'ORDRE :

2675

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. PARODI

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN PAR
LA MÉTHODE DES RAYONS RESTANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenue le Juin 1938 devant la Commission d'examen

MM. COTTON	Président.
L. BRILLOUIN. . .	} Examinateurs,
CROZE	

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1938

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

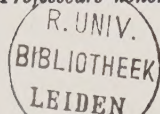
Doyen honoraire

M. MOLLIARD.

Doyen

C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires...



H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
GUILLET.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.

BLAISE.
DANGEARD.
LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPIQUE.

G. BERTRAND
H. ABRAHAM.
Charles FABRY.
Léon BERTRAND,
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.

PROFESSEURS

M. CAULLERY..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN..... T Chimie générale.
Émile BOREL..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN..... T Chimie physique.
E. CARTAN..... T Géométrie supérieure.
A. COTTON..... T Recherches physiques.
J. DRACH..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles PÉREZ..... T Zoologie.
E. RABAUD..... T Biologie expérimentale
M. GUICHARD..... T Chimie minérale.
Paul MONTEL..... T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
L. BLARINGHEM... T Botanique.
G. JULIA..... T Mécanique analytique et mécan. céleste.
C. MAUGUIN..... T Minéralogie
A. MICHEL-LÉVY... T Pétrographie.
H. BÉNARD..... T Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY..... T Application de l'analyse à la géométrie.
L. LUTAUD..... T Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH..... T Physique.
G. BRUHAT..... T Physique.
E. DARMOIS..... T Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE..... T Physique générale et radioactivité.
A. DUFOUR..... T Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER..... T Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND.. T Botanique.
M. JAVILLIER..... T Chimie biologique.
L. JOLEAUD..... T Paléontologie.
ROBERT-LÉVY..... T Physiologie comparée.
F. PICARD..... T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Henri VILLAT..... T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... T Géologie.
P. PASCAL..... T Chimie minérale.
M. FRÉCHET..... T Calcul différentiel et calcul intégral.
E. ESCLANGON..... T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique.

H. BÉGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale.
FOCH..... T Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. B.).
De BROGLIE..... T Théories physiques.
CHÉTIEN..... T Optique appliquée.
P. JOB..... Chimie générale.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
PRENANT..... T Anatomie et histologie comparées.
VILLEY..... T Mécanique physique et expérimentale.
COMBES..... T Physiologie végétale.
GARNIER..... T Mathématiques génér.
PÉRÈS..... T Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL..... Chimie (P. C. B.).
LAUGIER..... T Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Technique Aéronaut.
M. CURIE..... Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD..... T Hautes températures.
CHAZY..... T Mécanique rationnelle.
GAULT..... Chimie (P. C. B.).
CROZE..... Recherches physiques
DUPONT..... T Théories chimiques.
LANQUINE..... T Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON..... Mathématiques génér.
BARRABÉ..... Géologiestructurale et géologie appliquée.
MILLOT..... Biologie animale (P. C. B.).
F. PERRIN..... Théories physiques.
VAVON..... Chimie organique.
G. DARMOIS..... Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
CHATTON..... T Biologie maritime.
AUBEL..... Chimie biologique.
Jacques BOURCART.. Géographie physique et Géologie dynamique.
M^{me} JOLIOT-CURIE.. Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL..... Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES..... Enseignement de Physique.
GRASSÉ..... Biologie animale (P. C. B.).
PRÉVOST..... Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. COTTON
Membre de l'Institut

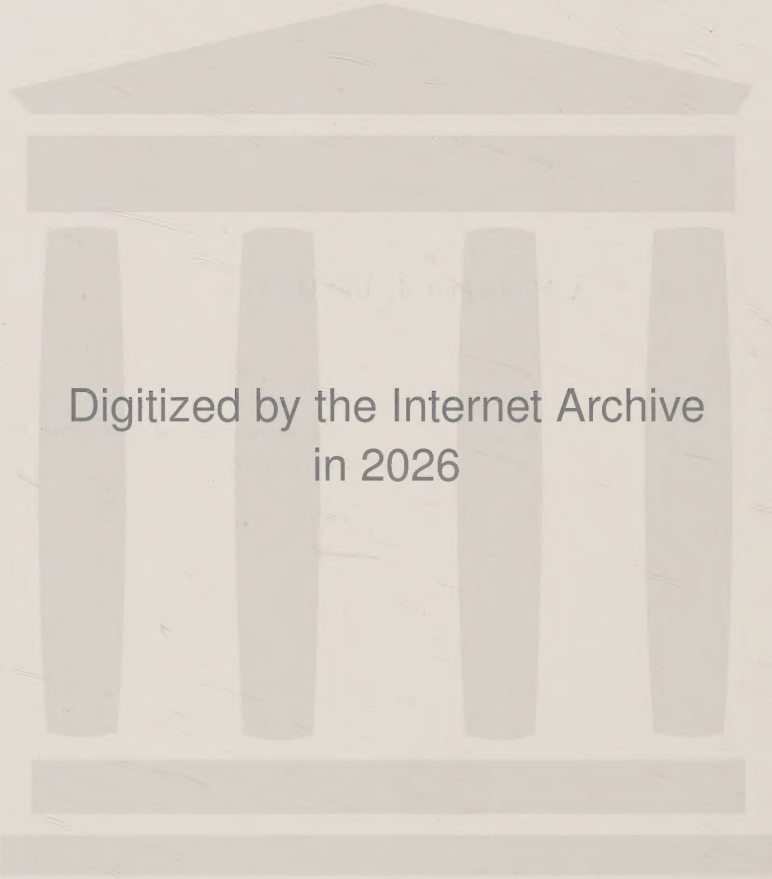
Hommage de profonde gratitude.

A. MONSIEUR LÉON BRILLOUIN
Professeur au Collège de France

Hommage reconnaissant.

A MONSIEUR J. LECOMTE

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026



INTRODUCTION

LE PHÉNOMÈNE DE LA RÉFLEXION SÉLECTIVE ET LES FRÉQUENCES PROPRES DU CORPS SOLIDE

UN très grand nombre de substances possèdent dans l'infrarouge la réflexion sélective, c'est-à-dire qu'elles réfléchissent très fortement les rayons lumineux ayant une certaine longueur d'onde. Les rayons qui sont le plus fortement réfléchis dans le cas de la lumière incidente sont aussi ceux qui sont le plus fortement absorbés quand la lumière est transmise, mais il faut noter sans plus tarder qu'inversement à une zone de forte absorption ne correspondent pas nécessairement des rayons restants.

Ce phénomène fut observé pour la première fois par Magnus ⁽¹⁾ lors de ses études sur le pouvoir émissif, dans l'infrarouge, du sel gemme, de la fluorine et de la sylvine. Ces études furent reprises par Lord Rayleigh en 1872, mais c'est à Rubens que l'on doit les travaux les plus importants sur ce sujet.

Les théories classiques de l'absorption et de la dispersion, où l'on regarde le constituant intime de la matière comme étant la particule électrisée (électron, ion, atome...), établissent que ce phénomène de la réflexion sélective se produit au voisinage d'une région de dispersion anormale, c'est-à-dire pour une fréquence du champ électrique de l'onde incidente voisine de la fréquence propre des vibrations des particules. La théorie montre qu'à cet endroit du spectre la substance possède un très grand pouvoir réflecteur

(1) MAGNUS, *Pogg. Ann.* 139, 1870, p. 445.

et qu'en dehors de cette région il tombe à des valeurs beaucoup plus basses.

Dans le domaine infrarouge du spectre où nous étudions ce phénomène, d'après les travaux de Drude, il semblerait d'autre part, que les vibreurs ne peuvent être constitués que par des particules ayant au moins la masse d'un ion.

La connaissance des formules de dispersion de certains corps peut donc permettre de prévoir des régions de réflexion métallique dans le spectre. Ce fut l'œuvre de Rubens et de Nichols de confirmer ces résultats ⁽¹⁾.

Par exemple, Nichols ⁽²⁾ étudia le quartz, il trouva une région de réflexion sélective au voisinage de 9μ , c'est-à-dire à peu près dans le domaine qu'avait indiqué Rubens à partir de la formule de dispersion de Ketteler-Helmholtz.

Inversement, la connaissance des longueurs d'onde de réflexion métallique permet de calculer les constantes des formules de dispersion.

Rubens poursuivit systématiquement sur de nombreuses substances l'étude de ce phénomène et parvint à déterminer des domaines de réflexion sélective correspondant à des longueurs d'onde très grandes.

Avec Nichols il montra comment on pouvait utiliser cette propriété de certains corps pour former un séparateur de radiations et produire ce qu'il appela « Les Rayons Restants » ⁽²⁾.

En plus de l'utilité expérimentale que possède le phénomène de la réflexion métallique employé en tant que séparateur de radiations pour l'étude de l'infrarouge lointain, il présente un grand intérêt théorique, car il permet de déterminer les fréquences propres d'un solide, fréquences que l'on a été amené à introduire dans les formules de dispersion et dans bien d'autres théories comme celle des chaleurs spécifiques des solides.

De nombreuses tentatives ont été faites pour déterminer ces fréquences propres à partir de certaines constantes des corps, parmi lesquelles il faut citer celles d'Einstein-Madelung ⁽³⁾ et de

⁽¹⁾ RUBENS et NICHOLS, *Wied. Ann.*, 60, 1897, p. 418.

⁽²⁾ NICHOLS, *Wied. Ann.*, 60, 1897, p. 40.

⁽³⁾ EINSTEIN et MADELUNG, *Ann. d. Phys.*, 34, 1911, p. 470 ; *Gött. Nachr.* 1909, p. 100-1910, p. 43 ; *Physik Zeitschr.*, 11, 1910, p. 858.

Lindemann-Braunbeck ⁽¹⁾. Mais la plus importante est celle de Born ⁽²⁾.

Nous allons dans la première partie de cette étude, consacrée à la théorie dynamique des réseaux, en suivant les travaux de Born, montrer comment on a étudié et classé les fréquences d'oscillations des particules d'un solide et préciser ce qu'il faut entendre par « fréquences propres ».

Avec Born, nous nous référerons aux cristaux comme étant les représentants les plus simples de l'état solide et l'on supposera pour faire une hypothèse plus commode, dans bien des cas, que l'on a affaire à des substances isotropes. Bien des corps ne satisfont pas à cette hypothèse, mais on peut souvent la considérer comme satisfaite en moyenne pour des cristaux séparés répartis irrégulièrement.

De plus, nous n'envisagerons que le cas des cristaux polaires, c'est-à-dire construits à partir d'ions, et un caractère essentiel de ce type de réseau cristallin consiste en ce que les actions réciproques entre les particules suivent la loi de Coulomb en première approximation. Chaque ion sera regardé comme ayant une structure propre rigide dont l'existence est conditionnée par les lois des mécaniques atomiques et n'est pas influencée par les ions voisins. Après avoir étudié les modalités de vibration des ions de cette classe de cristaux, et en avoir calculé les fréquences propres, nous indiquerons quelques similitudes électriques et acoustiques que cette étude suggère, enfin en nous laissant guider par les travaux de Born et de M. Léon Brillouin, nous exposerons brièvement comment la théorie des chaleurs spécifiques de Debye peut être déduite de ces considérations et nous donnerons une démonstration de la loi de Neumann dont la loi de Dulong et Petit n'est qu'un cas particulier.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous étudierons par la méthode des Rayons Restants le spectre d'absorption et de réflexion de certains corps, surtout à l'état solide, afin de donner des exemples concrets de la théorie esquissée.

⁽¹⁾ LINDEMANN-BRAUNBECK, *Physik. Zeitschr.*, 11, 1910, p. 611 ; *Ber. Deutsch. Ges.*, 13, 1911, p. 1107 ; *Zeitschr. f. Physik*, 38, 1926, p. 549.

⁽²⁾ M. BORN, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Teubner, Leipzig, Berlin, 1923.

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de M. le Professeur Cotton. Je suis heureux de lui adresser ici l'expression de ma très sincère reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a suivi mes recherches, ainsi que pour les moyens de travail qu'il m'a accordés.

Je remercie bien respectueusement M. le Professeur L. Brillouin dont les travaux et les conseils me guidèrent si souvent au cours de ce travail.

Je remercie vivement M. Lecomte pour les précieux conseils qu'il m'a sans cesse donnés et l'intérêt qu'il a montré à ces recherches.

Mes remerciements vont également à M. Aubert, chef de Travaux, et à M. Andant, assistant, pour les nombreuses facilités qu'ils m'ont obligeamment accordées.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

REPRÉSENTATION DES RÉSEAUX CRISTALLINS

Nous allons dans ce chapitre rappeler quelques définitions et préciser les notations employées au cours de ce travail ; ce rappel nous a paru d'autant plus nécessaire que nous n'avons pas trouvé d'exposé d'ensemble sur la question et nous pensons avoir simplifié certaines déductions en les rendant plus intuitives.

L'hypothèse que les atomes ou les ions qui constituent le cristal sont ordonnés suivant un réseau à trois dimensions fut introduite par Haüy. Elle fut reprise par Bravais trois quarts de siècle avant que von Laue ne montrât la possibilité d'obtenir des interférences avec les rayons X au moyen du réseau atomique constituant le cristal. Ces expériences permirent de déterminer, même pour des cas d'une assez grande complication, la position des atomes qui constituent le réseau cristallin.

Voici par exemple la structure de la maille du sel gemme et celle de la fluorine.

Nous appellerons atomes équivalents les atomes qui jouent le même rôle dans l'édifice, c'est-à-dire ceux autour desquels les autres atomes sont rangés suivant le même mode ou suivant deux modes qui sont entre eux comme un objet et son image.

Prenons par exemple la fluorine, nous constatons que chaque atome de calcium a pour voisins immédiats 8 atomes de fluor placés au sommet d'un cube dont il occupe le centre et que chaque atome de fluor est entouré de 4 atomes de calcium situés au sommet d'un tétraèdre régulier.

C'est la répétition suivant trois directions de l'espace, de points autour desquels la distribution des atomes est strictement la même qui constitue l'homogénéité du cristal.

Un cristal apparaît donc comme un assemblage d'une ou plusieurs familles d'atomes équivalents et c'est seulement dans le cas de quelques corps simples, pour le cuivre par exemple, que le nombre des familles peut se réduire à un.

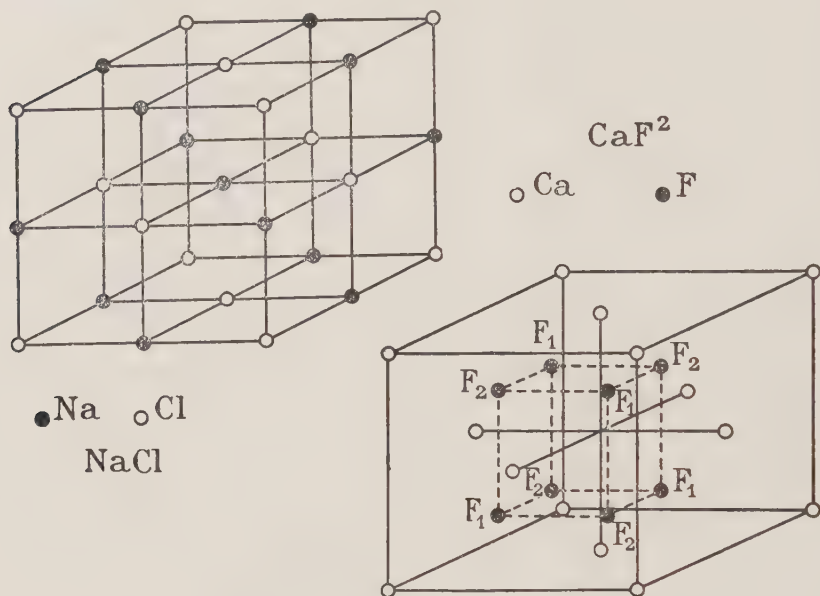


Fig. 1.

Toutes les familles d'atomes équivalents entrant dans un édifice cristallin admettent un groupe d'opérations de recouvrement qui ramène chacune d'elles en coïncidence avec elle-même, atome sur atome : ce groupe comprend toujours un groupe de translations définies par les trois vecteurs $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$.

Parmi les atomes d'une même famille, nous sommes conduits à en distinguer deux types :

Autour de certains d'entre eux non seulement l'arrangement mais aussi l'orientation de l'édifice formé par les atomes sont les mêmes : c'est le cas des atomes de calcium pour la fluorine. De tels atomes sont dits congruents.

Autour de certains autres l'arrangement est le même, mais l'orientation est différente : de tels atomes sont dits homologues. C'est le cas des atomes de fluor dans la fluorine. L'arrangement est bien le même autour de ces atomes, mais il s'y présente avec une orientation différente :

Les tétraèdres de 4 atomes de calcium qui entourent les atomes F_1 sont à 90° de ceux qui entourent les atomes F_2 . Les atomes F_1 comme les atomes F_2 sont congruents, mais pris dans leur ensemble, les atomes F_1 et F_2 sont seulement homologues.

Nous pouvons alors distinguer dans l'édifice cristallin un certain nombre de réseaux partiels, chacun de ces réseaux étant formé d'atomes congruents à un atome donné.

Reprenons l'exemple de la fluorine. Tous les atomes de calcium sont congruents, ils formeront donc un premier réseau partiel ; chacune des familles contenant les fluors, l'une les atomes congruents F_1 , l'autre les atomes congruents F_2 , formera un réseau partiel. La fluorine pourra donc être décomposée en trois réseaux partiels d'atomes congruents. On voit facilement que ces réseaux partiels sont cubiques à faces centrées.

Si nous examinons maintenant le schéma de l'édifice cristallin du chlorure de sodium, nous constatons que tous les atomes de sodium sont congruents, ainsi que tous les atomes de chlore. On voit sans difficulté que dans ces conditions le réseau cristallin de NaCl peut être décomposé en deux réseaux partiels cubiques à faces centrées.

Choisissons maintenant un atome dans chacun des réseaux d'atomes congruents qui composent une famille d'atomes équivalents et opérons de même pour chaque famille.

Nous obtenons un ensemble d'atomes, par exemple Na et Cl dans le sel gemme, Ca et 2F dans la fluorine, que l'on peut appeler une période cristalline. La façon de constituer cette période reste d'ailleurs largement arbitraire.

L'édifice cristallin tout entier peut être obtenu en répétant cette période au moyen du groupe des translations de recouvrement définies par les vecteurs dits « fondamentaux » $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$.

Prenons une origine O, coïncidant avec la position de l'un des atomes du réseau, et portons à partir de cette origine les vecteurs $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$; sur ces trois vecteurs nous pouvons construire le parallélépipède élémentaire du réseau, c'est-à-dire une cellule, dont nous désignerons dans la suite le volume par Δ .

Les vecteurs fondamentaux pouvant être choisis arbitrairement, nous supposerons qu'ils sont tels que notre cellule contienne un arrangement d'atomes congruents de tous les réseaux partiels du

cristal. Nous en choisisons un par réseau partiel et nous supposons que leur nombre est s . Nous pouvons repérer ces s points, dont certains peuvent être physiquement identiques, par des vecteurs $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_K, \dots, \vec{r}_s$, d'origine O et ayant pour extrémité le point représentatif de la particule. La cellule ainsi définie porte

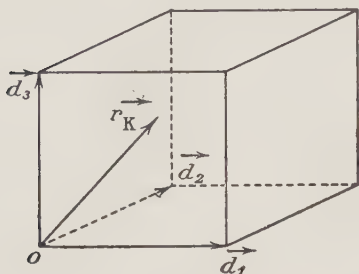


Fig. 2.

le nom de « Base » et $1, 2, \dots, K, \dots, s$ sont les indices de base.

L'édifice cristallin est alors constitué par une distribution périodique de telles cellules de base.

Nous pouvons maintenant, l'origine ayant été choisie une fois pour toute, définir un point quelconque d'une de ces cellules

par un vecteur ayant pour origine l'origine des coordonnées et pour extrémité le point considéré. Nous représenterons ce vecteur par le symbole $\vec{r}_K^l$.

Et nous aurons immédiatement la relation :

$$\vec{r}_K^l = \vec{r}_K + \vec{r}_l,$$

où l'on pose :

$$\vec{r}_l = l_1 \vec{d}_1 + l_2 \vec{d}_2 + l_3 \vec{d}_3,$$

l_1, l_2, l_3 étant des nombres entiers caractérisant la cellule où se trouve le point. Nous nommerons ce point : point (l, K) .

Si l_1, l_2, l_3 sont des constantes et si K prend toutes les valeurs entières de 1 à s , nous obtenons tous les points des réseaux partiels figurant dans la cellule l ; si K reste fixe et si l_1, l_2, l_3 prennent toutes les valeurs entières possibles nous décrivons un réseau partiel.

Pour représenter un vecteur ayant pour origine une particule K' de la base et pour extrémité une particule quelconque K de la cellule l , nous écrirons symboliquement :

$$\vec{r}_{KK'}^l = \vec{r}_K^l - \vec{r}_{K'} = \vec{r}_K - \vec{r}_{K'} + \vec{r}_l.$$

Les projections d'un tel vecteur sur les axes seront écrites : $x_{KK'}^l, y_{KK'}^l, z_{KK'}^l$. Enfin, pour représenter un vecteur ayant pour

origine le point K' de la cellule l' et pour extrémité le point K de la cellule l , nous écrivons :

$$\vec{r}_{KK'}^{l-l'} = \vec{r}_K - \vec{r}_{K'}.$$

Réseau réciproque d'un réseau donné. — Soit un premier réseau défini par les trois vecteurs fondamentaux $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$. Le réseau réciproque de ce réseau sera un réseau construit sur les trois vecteurs $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ définis de la manière suivante :

$$\vec{d}_i \cdot \vec{b}_K = \delta_{iK} \quad \left(\begin{array}{l} \delta_{iK} = 1 \quad \text{pour} \quad i = K \\ \delta_{iK} = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq K \end{array} \right.$$

• étant le symbole du produit scalaire.

Les vecteurs $\vec{b}_i$ constituent un trièdre supplémentaire de celui formé par les vecteurs $\vec{d}_i$. Entre les volumes des cellules de ces deux réseaux on montre que l'on a la relation :

$$V_d \cdot V_b = 1,$$

V_d étant le volume relatif au réseau fondamental ($V_d = \Delta$)

V_b étant le volume relatif au réseau réciproque.

Etant donné un vecteur $\vec{r}$ proposons-nous de chercher ses composantes suivant les directions $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$ et $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$.

Nous avons par exemple :

$$\vec{r} = \xi_1 \vec{d}_1 + \xi_2 \vec{d}_2 + \xi_3 \vec{d}_3.$$

Multiplions scalairement les deux membres par $\vec{b}_1$.

Il vient :

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{r} = \xi_1 \vec{d}_1 \cdot \vec{b}_1 + \xi_2 \vec{d}_2 \cdot \vec{b}_1 + \xi_3 \vec{d}_3 \cdot \vec{b}_1.$$

Nous avons :

$$\vec{d}_2 \cdot \vec{b}_1 = 0, \quad \vec{d}_3 \cdot \vec{b}_1 = 0, \quad \vec{d}_1 \cdot \vec{b}_1 = 1.$$

Il vient donc :

$$\xi_1 = \vec{b}_1 \cdot \vec{r}.$$

On aurait de même :

$$\xi_2 = \vec{b}_2 \cdot \vec{r}, \quad \xi_3 = \vec{b}_3 \cdot \vec{r}.$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\vec{r} = (\vec{b}_1 \cdot \vec{r}) \cdot \vec{d}_1 + (\vec{b}_2 \cdot \vec{r}) \cdot \vec{d}_2 + (\vec{b}_3 \cdot \vec{r}) \cdot \vec{d}_3.$$

Inversement on aurait :

$$\vec{r} = (\vec{d}_1 \cdot \vec{r}) \cdot \vec{b}_1 + (\vec{d}_2 \cdot \vec{r}) \cdot \vec{b}_2 + (\vec{d}_3 \cdot \vec{r}) \cdot \vec{b}_3.$$

Ces relations nous seront utiles dans l'étude des chaleurs spécifiques des solides.

Réseaux réguliers diagonaux. — La théorie dynamique des réseaux n'a été développée jusqu'à l'établissement de formules susceptibles de vérifications expérimentales que dans le cas d'une classe simple de réseaux cristallins.

Pour certains cristaux du système cubique, système pour lequel les propriétés du milieu se répètent symétriquement autour de 4 axes ternaires orientés comme les 4 diagonales d'un cube, on a déterminé une cellule de base particulièrement simple.

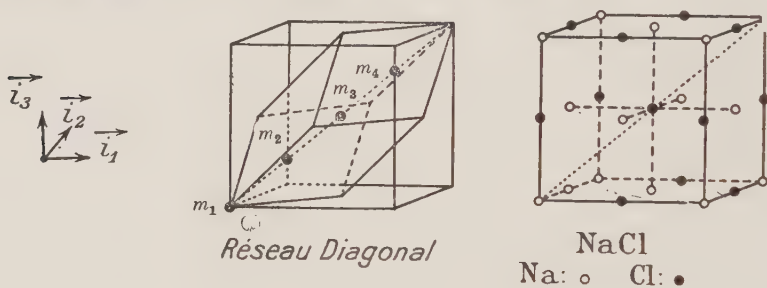


Fig. 3.

Dans ce cas l'édifice cristallin peut être décomposé en réseaux partiels à faces centrées d'atomes congruents, mais tels que dans la base choisie les particules représentatives de chaque réseau partiel se trouvent sur la diagonale de la maille qui est ici cubique.

Considérons, par exemple, 4 points m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , équidistants et placés sur la diagonale du cube, comme le montre la figure ; si nous prenons comme cellule de base le rhomboèdre qui y est représenté et dont les sommets non situés sur la diagonale, se trouvent au centre des faces, tous les autres atomes de la maille se placeront sur les diagonales des cellules de base voisines de la base origine.

Dans le cas du sel gemme, nous avons vu que l'on pouvait distinguer deux réseaux partiels, l'un constitué par les atomes de sodium, l'autre par les atomes du chlore. Nous aurons dans ce cas : $m_1 = \text{Na}$, $m_2 = 0$, $m_3 = \text{Cl}$, $m_4 = 0$. Les vecteurs

fondamentaux seront, si $\vec{i}_1, \vec{i}_2, \vec{i}_3$ représentent les vecteurs unitaires portés par les côtés du cube :

$$\vec{d}_1 = r_0(\vec{i}_2 + \vec{i}_3), \quad \vec{d}_2 = r_0(\vec{i}_3 + \vec{i}_1), \quad \vec{d}_3 = r_0(\vec{i}_2 + \vec{i}_1),$$

et les vecteurs de base :

$$\vec{r}_K = r_0 \frac{K-1}{2} (\vec{i}_1 + \vec{i}_2 + \vec{i}_3).$$

Le volume de la cellule de base est :

$$\Delta = 2r_0^3.$$

Dans le cas de la fluorine, nous savons que l'on doit distinguer 3 réseaux partiels, un constitué par les atomes de calcium et deux constitués par les atomes de fluor ; nous aurons :

$$m_1 = Ca, \quad m_2 = F, \quad m_3 = 0, \quad m_4 = F.$$

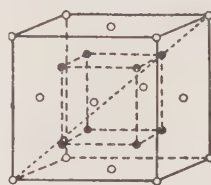


Fig. 4.

Les vecteurs fondamentaux seront :

$$\vec{d}_1 = \frac{r_0}{2}(\vec{i}_2 + \vec{i}_3), \quad \vec{d}_2 = \frac{r_0}{2}(\vec{i}_3 + \vec{i}_1), \quad \vec{d}_3 = \frac{r_0}{2}(\vec{i}_1 + \vec{i}_2),$$

et les vecteurs de base :

$$\vec{r}_K = r_0 \frac{K-1}{4} (\vec{i}_1 + \vec{i}_2 + \vec{i}_3).$$

Le volume de la cellule est :

$$\Delta = \frac{r_0^3}{4}.$$

BIBLIOGRAPHIE

- M. BORN : Atomtheorie des Festen Zustandes, Teubner, Berlin, 1923.
 MAUGUIN : Structure des cristaux, Presses Universitaires, 1924.
 FERMI : Molecule e Cristalli, Zanichelli, Bologne, 1934.
 L. BRILLOUIN : Leçons orales au Collège de France, 1935.
 L. BRILLOUIN : La structure des corps solides dans la physique moderne, Hermann, Paris, 1937.
 G. MOREAU : Les déformations élastiques et plastiques des réseaux cristallins, Gauthier-Villars, Paris, 1937.

CHAPITRE II

FORCES S'EXERCANT ENTRE LES PARTICULES DANS LES CRISTAUX POLAIRES

Nous considérons le réseau cristallin comme donné dans son état d'équilibre et nous étudions les écarts du système mécanique constitué par les ions à partir de cet état. La première hypothèse faite est donc que le réseau idéal est un système mécanique dans un état d'équilibre stable : ceci veut dire que le petit déplacement d'un atome à partir de sa position d'équilibre donne naissance à des forces de rappel qui sont, au début du mouvement, des fonctions linéaires du déplacement : c'est au fond l'origine de la loi de Hooke.

Cette expression des forces de rappel n'est qu'une première approximation ; elle n'est plus valable dès que les déplacements à partir des positions de repos sont grands ; on peut alors aller plus loin en tenant compte des termes du second ordre dans le développement en série des forces en fonction des déplacements atomiques.

Etude des forces dans le cas de la première approximation. — Soient deux particules du réseau $P(K, l)$ et $P'(K', l')$ et désignons par $F_{KK'}$ la force qui s'exerce entre ces deux particules. Nous pouvons supposer, comme dans les théories moléculaires, que cette force est centrale et dérive d'un potentiel.

L'énergie potentielle entre les deux particules P et P' est par suite une fonction de leur distance r dont l'expression dépend seulement de la nature des deux particules. Nous l'écrirons :

$$\varphi_{KK'}(r).$$

Si nous supposons une petite déformation du milieu les particules subissent respectivement des déplacements u_K^l et $u_{K'}^{l'}$.

Le déplacement relatif sera désigné par le symbole :

$$u_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{ll'} = u_{\mathbf{K}}^l - u_{\mathbf{K}'}^{l'},$$

et ses composantes suivant trois axes de coordonnées par :

$$u_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{ll'x}, \quad u_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{ll'y}, \quad u_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{ll'z}.$$

La distance des points P et P' déplacés de leurs positions d'équilibre sera :

$$r = r_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{l-l'} + u_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{ll'}.$$

Si nous développons $\varphi_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}(r)$ en fonction des composantes du déplacement, nous aurons ⁽¹⁾ :

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}(r) = & \left(r_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{l-l'} \right) + \sum_x \left(\frac{\partial \varphi_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}}{\partial x} \right) r_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{l-l'} u_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{ll'x} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{xy} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}}{\partial x \partial y} \right) r_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{l-l'} u_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{ll'x} u_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{ll'y} \end{aligned}$$

en nous limitant aux termes du second ordre.

L'énergie potentielle d'une particule soumise à l'action de toutes les autres sera :

$$\Phi = \sum_{\mathbf{K}'} \sum_{l'} \varphi_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}(r).$$

Si nous désignons la force totale s'exerçant sur une particule (l, K) déplacée par $\mathbf{K}_{\mathbf{K}}^l$ (de projections $\mathbf{K}_{\mathbf{K}x}^l$, $\mathbf{K}_{\mathbf{K}y}^l$, $\mathbf{K}_{\mathbf{K}z}^l$), nous aurons :

$$\mathbf{K}_{\mathbf{K}}^l = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\mathbf{K}}^l}.$$

Comme l'on a supposé que l'état d'équilibre était stable, on voit sans difficulté que les composantes de la force $\mathbf{K}_{\mathbf{K}}^l$ sont :

$$\mathbf{K}_{\mathbf{K}x}^l = \sum_{\mathbf{K}'} \sum_{l'} \sum_y \left(\frac{\partial^2 \varphi_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}}{\partial x \partial y} \right) r_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}^{l-l'} u_{\mathbf{K}'}^{l'y}.$$

Cette force est la même pour tous les atomes de même K ; dans

⁽¹⁾ Nous écrivons symboliquement :

$$\begin{aligned} A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z &= \sum_x A_x B_x \\ a_{xx} x^2 + a_{yy} y^2 + a_{zz} z^2 + 2a_{yz} yz + 2a_{zx} zx + 2a_{xy} xy &= \sum_{xy} a_{xy} xy. \end{aligned}$$

un milieu indéfini, nous l'écrirons K_K et nous l'étudierons sur les particules de base si besoin est.

Hypothèses spéciales relatives aux forces atomiques dans les cristaux polaires. — Un cristal polaire peut être regardé comme constitué d'ions de charges opposées : un exemple typique est le cristal de sel gemme formé d'ions positifs de sodium et d'ions négatifs de chlore.

En plus de la force électrostatique de Coulomb qui s'exerce entre deux ions d'un tel cristal, il convient de tenir compte d'une force répulsive qui agit surtout quand les ions viennent en contact : cette force décroît rapidement quand augmente la distance entre les ions et prend une valeur très grande quand les atmosphères électroniques des atomes ionisés commencent à se mélanger.

On suppose que cette force dérive d'un potentiel inversement proportionnel à une puissance de la distance entre les ions dont l'exposant varie d'un cas à l'autre.

Born, pour des corps de structure polaire idéale, a donné au potentiel relatif à deux ions P et P', de charges q et q' , situés à une distance $r_{PP'}$ la forme :

$$\varphi(r_{PP'}) = \frac{qq'}{r_{PP'}} + \frac{b}{r_{PP'}^n},$$

b et n étant des constantes qu'il nous faudra déterminer pour chaque groupe de deux ions.

Si nous considérons des cristaux formés de deux types d'ions comme ceux de NaCl, KCl, etc., et si nous désignons par e la valeur absolue de leurs charges nous prendrons pour l'énergie mutuelle de deux d'entre eux placés à la distance r :

$$\varphi(r) = \pm \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}.$$

Le signe $+$ s'appliquant aux ions de même polarité, le signe $-$ aux ions de polarités différentes.

Born, dans des travaux de mécanique quantique ⁽¹⁾, a cherché à retrouver cette expression du potentiel. Il n'y est pas parvenu et a établi la formule suivante :

$$\varphi(r) = -\left(\frac{A}{r} + \frac{B}{r^6}\right) + (bC)^{-\frac{r}{p}} + \alpha.$$

⁽¹⁾ M. BORN et J. E. MAYER, *Zeitschr. f. Phys.*, 75, 1932, p. 1. Voir aussi J. ERRERA, *Phys. Zeitschr. d. Sowjetunion*, 3, 1933, p. 453.

La première parenthèse contient le terme de Coulomb et un second terme qui correspond aux forces de Van der Waals.

La seconde parenthèse contient une exponentielle où p est une constante. Cette formule étant d'un emploi délicat, nous avons conservé la première expression de $\varphi(r)$ qui conduit à de bons résultats.

Expression de l'Énergie potentielle d'un volume quelconque du réseau cristallin cubique. — Ayant l'énergie potentielle relative à deux ions, nous aurons l'énergie potentielle interne d'un volume quelconque de l'édifice cristallin en faisant la somme des énergies potentielles de chaque couple d'ions.

Pour un cristal du système cubique on trouve, pour l'énergie potentielle d'une maille, l'expression :

$$\Phi = -\frac{a}{\delta} + \frac{b'}{\delta^n},$$

δ étant le côté du cube, a et b' deux constantes.

a est la constante dite de « Madelung » ⁽¹⁾ qui a indiqué un procédé simple pour la calculer. Ewald ⁽²⁾ et d'autres chercheurs l'ont également déterminée :

Elle représente la somme des énergies potentielles mutuelles dont dérivent les forces de Coulomb qui s'exercent entre deux ions.

Nous poserons :

$$a = \beta e^2, \quad \beta \text{ étant une constante.}$$

Nous aurons :

$$\Phi = -\frac{\beta e^2}{\delta} + \frac{b'}{\delta^n}.$$

Nous pouvons éliminer b' de cette expression. A l'état d'équilibre, supposé stable, l'énergie potentielle est minima ; soit δ_0 la valeur correspondante de δ . Nous avons

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \delta} \right)_{\delta_0} = 0.$$

Il vient :

$$b' = \frac{\beta e^2}{n} \delta_0^{n-1}$$

⁽¹⁾ E. MADELUNG, *Physik. Zeitschr.*, 19, 1918, p. 524.

⁽²⁾ P. P. EWALD, *Ann. d. Phys.*, 64, 1921, p. 253.

et Φ s'écrit :

$$\Phi = \beta e^2 \left[-\frac{1}{\delta} + \frac{1}{n} \frac{\delta_0^{n-1}}{\delta^n} \right].$$

Le potentiel total, à l'état d'équilibre, est par suite pour une cellule :

$$\Phi_0 = -\frac{\beta e^2}{\delta_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right].$$

δ_0 est connu par l'étude des cristaux aux rayons X, seule la constante n reste à déterminer.

Born l'a calculée en établissant une relation qui la lie à la compressibilité χ du cristal.

Détermination de n par la méthode de M. Born. — Supposons à l'état d'équilibre un volume du cristal constitué de N cubes élémentaires de côté δ_0 , le volume total du cristal est : $N\delta_0^3$.

Supposons qu'une contraction se produise sous l'action d'une certaine pression p , cette contraction s'effectuant dans toutes les directions de façon que le côté du cube devienne $\delta_0 (1 - \varepsilon)$, ε étant une quantité petite.

Le volume dans l'état déformé est :

$$V = N\delta_0^3(1 - \varepsilon)^3 \simeq N\delta_0^3(1 - 3\varepsilon)$$

et l'énergie totale interne de ce volume devient :

$$\Phi = -N \frac{\beta e^2}{\delta_0} \left[\frac{1}{1 - \varepsilon} - \frac{1}{n} \frac{1}{(1 - \varepsilon)^n} \right]$$

ε étant petit, nous pouvons développer en série jusqu'aux termes du troisième ordre, nous aurons :

$$\Phi = -N \frac{\beta e^2}{\delta_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right] + N \frac{\beta e^2}{\delta_0} \frac{n-1}{2} \varepsilon^2.$$

Le cristal étant soumis à la pression externe p , supposons une variation virtuelle de ε , le travail virtuel de la pression p est :

$$-p\delta V = 3N\delta_0^3 p \delta \varepsilon.$$

La variation virtuelle d'énergie interne est :

$$\delta \Phi = N \frac{\beta e^2}{\delta_0} (n-1) \varepsilon \delta \varepsilon.$$

Ces deux expressions sont égales, par suite :

$$\frac{\rho e^2}{\delta_0} (n-1)\varepsilon = 3\delta_0^3 p$$

$$\frac{\varepsilon}{p} = \frac{3\delta_0^4}{n-1} \frac{1}{\rho e^2}.$$

Si nous définissons le coefficient de compressibilité χ comme le rapport de la contraction relative du volume V à la pression qui l'a produite :

$$\chi = \frac{3\varepsilon}{p},$$

en tenant compte de la relation précédente, on trouve :

$$\chi = \frac{9\delta_0^4}{\rho e^2(n-1)}$$

et

$$n = 1 + \frac{9\delta_0^4}{\rho e^2 \chi}.$$

Des mesures cristallographiques permettent de déterminer χ , nous pouvons donc calculer n .

Born et Brody ⁽¹⁾ ont appliqué cette méthode à quelques cristaux du type NaCl.

En supposant qu'il existe entre deux ions placés à la distance r une énergie potentielle mutuelle de la forme :

$$\varphi(r) = \pm \frac{(ze)^2}{r} + \frac{b}{r^n},$$

on peut montrer que l'exposant n est donné par la relation suivante :

$$n = 1 + \frac{3,496}{z^2} \frac{1}{\chi} 10^{-13} \left[\frac{M_1 + M_2}{\rho} \right]^{\frac{4}{3}}$$

où ρ est la densité du cristal, M_1 et M_2 les masses atomiques de ses éléments ; z désigne la valence des ions et la compressibilité χ est exprimée en unités C. G. S.

Voici quelques-unes des valeurs qu'ils ont obtenues :

Corps :	NaCl	KCl	KBR	KI
n :	7,84	8,86	9,78	9,31

(1) M. BORN et E. BRODY, *Zeitschr. f. Phys.*, 7, 1922, p. 217.

Voici quelques valeurs que nous avons obtenues pour des oxydes (1) :

Oxydes :	MgO	CaO	MnO	NiO	SrO	CdO	BaO
<i>n</i> :	4,03	5,2	4,16	3,76	3,88	3,64	3,84

(1) M. PARODI, *Comptes Rendus*, 204, 1937, p. 1636.

CHAPITRE III

PROPAGATION DES ONDES DANS LES MILIEUX DISCONTINUS A STRUCTURE RÉTICULAIRE

Dans un réseau soumis à une excitation temporaire, nous pouvons considérer l'oscillation produite comme résultant de la superposition d'oscillations ayant des fréquences dites propres et ayant le caractère d'ondes stationnaires. La structure détaillée de ces ondes dépend de la forme de l'édifice et des conditions aux surfaces limites.

Nous raisonnerons sur un réseau indéfini car, dans l'étude des phénomènes internes, les conditions de surface ne sauraient avoir une grande influence.

L'équation du mouvement d'une particule (l, K) de masse m_K sera

$$m_K \ddot{u}_K^l = K_K^l.$$

En projection sur l'axe Ox , nous aurons :

$$m_K \ddot{u}_{Kx}^l = K_{Kx}^l.$$

Nous connaissons K_{Kx}^l , l'équation s'écrit alors :

$$(1) \quad m_K \ddot{u}_{Kx}^l - \sum_{K'} \sum_{l'} \sum_y \left(\frac{\partial \varphi_{KK'}}{\partial x \partial y} \right)_{r_{KK'}}^l u_{K'y}^{l'} = 0.$$

Nous aurions pour les deux autres axes des équations analogues. En admettant que l'oscillation se fasse sous forme d'ondes planes, en appelant ω sa pulsation, la fréquence est : $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$.

Si λ est la longueur d'onde, nous caractériserons la direction de propagation par un vecteur $\vec{a}$ (a_1, a_2, a_3) porté par la normale au plan de l'onde et dans le sens de la propagation, et lié à λ par la relation :

$$|\vec{a}| = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}.$$

L'onde plane peut alors se représenter par l'expression :

$$u_l^k = U_k e^{-i \left[\omega t - 2\pi \left(\vec{a} \cdot \vec{r}_k^l \right) \right]}$$

U_k étant l'amplitude du mouvement des particules d'espèces K. L'équation du mouvement deviendra :

$$m_k \omega^2 U_{kx} e^{-i \omega t} e^{2\pi i \left(\vec{a} \cdot \vec{r}_k^l \right)} + \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_y \left(\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} \right) r_{kk'}^{l-l'} U_{k'y} e^{-i \omega t} e^{2\pi i \left(\vec{a} \cdot \vec{r}_{k'}^{l'} \right)} = 0.$$

Nous pouvons remarquer que :

$$r_{k'}^{l'} = r_k^l - r_{kk'}^{l-l'},$$

nous aurons donc :

$$m_k \omega^2 U_{kx} e^{2\pi i \left(\vec{a} \cdot \vec{r}_k^l \right)} + \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_y \left(\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} \right) r_{kk'}^{l-l'} U_{k'y} e^{2\pi i \left(\vec{a} \cdot \vec{r}_k^l \right)} e^{-2\pi i \left(\vec{a} \cdot \vec{r}_{kk'}^{l-l'} \right)} = 0.$$

et finalement :

$$(2) \quad m_k \omega^2 U_{kx} + \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_y \left(\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} \right) r_{kk'}^{l-l'} U_{k'y} e^{-2\pi i \left(\vec{a} \cdot \vec{r}_{kk'}^{l-l'} \right)} = 0.$$

Nous pouvons poser avec Born :

$$\left\{ \begin{matrix} K & K' \\ x & y \end{matrix} \right\} = \sum_{l'} \left[\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} \right] r_{kk'}^{l-l'} e^{-2\pi i \left(\vec{a} \cdot \vec{r}_{kk'}^{l-l'} \right)}$$

et nous aurons :

$$(3) \quad m_k \omega^2 U_{kx} + \sum_{k'} \sum_y \left\{ \begin{matrix} K & K' \\ x & y \end{matrix} \right\} U_{k'y} = 0.$$

Nous aurons deux équations analogues pour les deux autres axes de coordonnées, soient 3 équations entre les composantes de l'amplitude et la pulsation pour une longueur d'onde et une direction de propagation données. Si nous considérons un réseau à s particules de base, nous aurons un système de 3s équations homogènes. Ce système admet évidemment la solution sans intérêt : $U_k = 0$, mais quand nous égalons à zéro le déterminant des coefficients des inconnues nous aurons une équation de degré 3s

en ω^2 dont on peut démontrer ⁽¹⁾ que toutes les solutions, ou valeurs propres ou encore valeurs caractéristiques, sont réelles. Nous poserons :

$$\Omega_1 = \omega_2^1, \dots, \Omega_{3s} = \omega_{3s}^2.$$

Ces racines sont fonction de la longueur d'onde et de la direction de propagation. Dans la suite nous aurons à envisager la façon dont se comportent ces solutions pour des valeurs très grandes de la longueur d'onde. Dans ce cas on introduit la nouvelle variable : $\tau = \frac{2\pi}{\lambda}$ liée à $\vec{a}$ par la relation :

$$\vec{a} = \vec{s} \cdot \tau$$

$\vec{s}$ étant un vecteur unitaire normal au plan de l'onde et dirigé dans le sens de la propagation. On montre alors que l'on peut développer chaque racine du déterminant en fonction des puissances de τ . On a :

$$\omega_j^2 = \Omega_j = \Omega_j^{(0)} + \Omega_j^{(1)}\tau + \Omega_j^{(2)}\tau^2 + \dots$$

on en déduit :

$$\omega_j = \sqrt{\Omega_j}$$

et l'on doit avoir un développement de la forme :

$$(4) \quad \omega_j = \omega_j^{(0)} + \omega_j^{(1)}\tau + \dots$$

Deux cas peuvent alors se présenter :

I. — $\Omega_j^{(0)}$ est différent de zéro.

On a une série de la forme (4) dont les coefficients ont les valeurs :

$$\omega_j^{(0)} = \sqrt{\Omega_j^{(0)}}, \quad \omega_j^{(1)} = \frac{\Omega_j^{(1)}}{2\sqrt{\Omega_j^{(0)}}}, \dots \text{etc.}$$

On voit que la pulsation, donc la fréquence, tend vers une limite finie quand la longueur d'onde croît indéfiniment. Des oscillations de ce type sont dites optiques et nous appellerons, avec Fermi ⁽²⁾, *fréquences principales* du cristal, les valeurs des fréquences correspondant à $\tau = 0$.

II. — $\Omega_j^{(0)} = 0$

⁽¹⁾ M. BORN, *Atomtheorie des Festen Zustandes*, p. 575.

⁽²⁾ E. FERMI, *Molecule e cristalli*, Zanichelli, Bologne, 1934, p. 171.

La théorie mathématique indique que, dans ce cas, on a nécessairement $\Omega_j^{(0)} = 0$ et le développement de ω_j en fonction des puissances de τ s'écrit :

$$\omega_j = C_j \tau + \dots \quad \text{avec} \quad C_j = \sqrt{\Omega_j^{(2)}}.$$

La pulsation, donc la fréquence, des oscillations de ce type tend vers zéro quand la longueur d'onde croît indéfiniment. Les fréquences de ce type sont dites fréquences *acoustiques*.

Pour un réseau à s particules de base, la théorie montre qu'on a en général 3 fréquences acoustiques qui, pour τ très petit, correspondent à des translations d'ensemble des particules le long des axes et $3s - 3$ fréquences optiques, certaines pouvant éventuellement coïncider, et qui correspondent à des mouvements des réseaux partiels les uns par rapport aux autres.

Une telle décomposition des fréquences caractéristiques d'un solide en deux groupes est due à M. Born et Th. V. Karman ⁽¹⁾. Brester ⁽²⁾, élève de Born, a poussé plus loin encore les investigations en étudiant des types de cristaux dont la structure cristalline est plus compliquée et en tenant compte des propriétés de symétrie.

D'une façon générale on peut dire que pour un corps uniaxe le nombre des fréquences optiques distinctes se réduit à 2 ($s - 1$) et pour un cristal régulier à ($s - 1$).

Pour des longueurs d'onde très grandes par rapport aux distances entre atomes, les trois mouvements correspondant aux 3 fréquences acoustiques peuvent être considérés comme coïncidant avec les 3 ondes élastiques de la théorie ordinaire de l'élasticité où l'on n'envisage pas la structure discontinue du milieu.

Pour un corps isotrope deux de ces fréquences coïncident : ce sont celles des ondes transversales, dont les plans de polarisation sont, en général, différents.

Application aux réseaux cubiques. — Nous nous proposons, dans ce paragraphe, d'étudier plus spécialement les mouvements qui correspondent à des longueurs d'onde très grandes et de cal-

⁽¹⁾ M. BORN et Th. V. KARMAN, *Physik. Zeitschr.*, 13, 1912, p. 297.

⁽²⁾ C. J. BRESTER, *Dissert. Utrecht.*, n° 4, 1923-1924 ; *Kristall Symetrie und Reststrahlen*.

culer les fréquences principales auxquelles correspondent, comme nous le montrerons plus loin, les phénomènes de réflexion sélective dans l'infrarouge. Pour de très grandes longueurs d'onde le coefficient $\left\{ \begin{smallmatrix} K & K' \\ x & y \end{smallmatrix} \right\}$ se réduit à :

$$\sum_{l'} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{KK'}}{\partial x \partial y} \right)_{r_{KK'}^{l-l'}}.$$

En désignant par Δ le volume de la cellule de base nous pouvons poser avec Born :

$$\frac{1}{\Delta} \sum_{l'} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{KK'}}{\partial x \partial y} \right)_{r_{KK'}^{l-l'}} = \left[\begin{smallmatrix} K & K' \\ x & y \end{smallmatrix} \right].$$

La nouvelle grandeur ainsi définie est appelée par cet auteur une « Constante du réseau cristallin » ⁽¹⁾.

Soient maintenant ω_0 la pulsation et $U_K^{(0)}$ la valeur de l'amplitude de la vibration pour une longueur d'onde infinie ($\tau = 0$), le système d'équations se réduit à :

$$\omega_0^2 m_K U_{Kx}^{(0)} + \Delta \sum_{K'} \sum_y \left[\begin{smallmatrix} K & K' \\ x & y \end{smallmatrix} \right] U_{K'y}^{(0)} = 0.$$

Ce système a été résolu par Born dans divers cas simples et nous allons indiquer les résultats auxquels il est parvenu.

I. — *Réseaux réguliers diagonaux à deux particules de base.* — Type NaCl.

Nous avons vu au chapitre I comment était constituée la cellule de base et la théorie générale nous indique que l'on doit trouver une fréquence optique et des fréquences acoustiques. Le calcul conduit aux solutions suivantes :

$$a) \text{ Pulsation principale : } \omega_0 = \sqrt{\Delta D \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

avec

$$\frac{U_{1x}^{(0)}}{U_{2x}^{(0)}} = - \frac{m_2}{m_1},$$

D étant une constante à laquelle se réduisent dans ce cas tous les coefficients $\left[\begin{smallmatrix} K & K' \\ x & y \end{smallmatrix} \right]$, et m_1 et m_2 les masses des particules.

⁽¹⁾ M. BORN, *Atomtheorie des Festen Zustandes*, p. 548.

$$b) \text{ Pulsations acoustiques : } \omega_0 = 0 \quad \text{avec} \quad \frac{U_{1x}^{(0)}}{U_{2x}^{(0)}} = 1,$$

avec des résultats analogues pour les axes oy et oz . Nous voyons qu'à la fréquence optique correspond, pour une longueur d'onde infinie de propagation à l'intérieur du cristal, une vibration dans laquelle le réseau partiel des particules m_1 oscille en sens inverse du réseau partiel des particules m_2 et qu'aux trois fréquences acoustiques correspondent des mouvements d'ensemble des particules.

II. — *Réseaux réguliers diagonaux à trois particules de base dont deux sont physiquement identiques.* — Type CaF_2 .

Nous savons également comment est constituée la cellule de base et la théorie générale nous laisse prévoir deux fréquences optiques et des fréquences acoustiques.

Les solutions sont, sur l'axe des x .

$$\text{Pulsations principales} \begin{cases} a) & \omega_0 = \sqrt{\Delta D \left(\frac{1}{m_2} + \frac{2}{m_1} \right)}, \quad \text{avec} \quad \frac{U_{1x}^{(0)}}{\frac{2}{m_1}} = \frac{U_{2x}^{(0)}}{\frac{1}{m_2}} = \frac{U_{3x}^{(0)}}{\frac{1}{m_2}}, \\ a') & \omega_0 = \sqrt{\Delta \frac{D + 2D'}{m_2}}, \quad \text{avec} \quad \frac{U_{1x}^{(0)}}{0} = \frac{U_{2x}^{(0)}}{1} = \frac{U_{3x}^{(0)}}{-1}. \end{cases}$$

D et D' étant les constantes auxquelles se réduisent alors les coefficients $\begin{bmatrix} K & K' \\ x & y \end{bmatrix}$.

$$b) \text{ Pulsations optiques : } \omega_0 = 0 \quad \text{avec} \quad \frac{U_{1x}^{(0)}}{1} = \frac{U_{2x}^{(0)}}{1} = \frac{U_{3x}^{(0)}}{1}.$$

Sur les axes oy et oz on trouve des résultats identiques. Les solutions $a)$ et $a')$ nous donnent les pulsations principales. La solution $a)$ correspond à un mouvement dans lequel le réseau des particules m_1 se déplace en sens inverse des deux réseaux de particules m_2 et m_3 ($m_3 = m_2$) supposées rigidement liées.

La solution $a')$ correspond à une vibration dans laquelle ce réseau des particules m_1 reste fixe tandis que les deux réseaux des particules m_2 et m_3 oscillent en des sens opposés.

La solution $b)$ correspond aux fréquences acoustiques.

Application à des modèles à une dimension. — Pour préciser ce qui vient d'être dit nous avons développé les calculs dans deux cas simples correspondant à une distribution linéaire des atomes. Cette étude va nous permettre, de plus, de mettre en évidence des analogies électriques et mécaniques qui seront traitées au chapitre V.

Propagation d'une onde plane dans une file de particules identiques. — Soit une file de particules identiques de masse m , réparties suivant une droite (D) et à égale distance les unes des autres. Soit d la distance entre deux particules voisines. Nous pouvons repérer chaque particule sur la droite (D) par son abscisse comptée à partir d'un atome origine ; soit x_n^0 l'abscisse de la n^{e} particule à l'état d'équilibre qui est supposé stable ; on a :

$$x_n^0 = nd.$$

Supposons maintenant que les petits déplacements des particules à partir de leurs positions d'équilibre s'effectuent suivant (D) et désignons-les par u_n . L'abscisse de la n^{e} particule déplacée est :

$$x_n = nd + u_n.$$

Examinons les forces qui sollicitent le n^{e} point supposé écarté de sa position d'équilibre.

Soit F la force qui s'exerce sur la particule n due à la particule $n - p$, cette force est évidemment égale, à l'état d'équilibre, en valeur absolue, à celle due à la particule $n + p$.

Le déplacement de la n^{e} particule est u_n , celui de la $(n - p)^{\text{e}}$ est u_{n-p} et celui de la $(n + p)^{\text{e}}$ est u_{n+p} .

La force résultant de l'action de ces deux dernières particules sur la première est :

$$F(pd + u_{n+p} - u_n) - F(pd - u_{n-p} + u_n).$$

Les déplacements étant petits, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} F(pd + u_{n+p} - u_n) &= F(pd) + F'(pd)[u_{n+p} - u_n] \\ F(pd - u_{n-p} + u_n) &= F(pd) + F'(pd)[u_n - u_{n-p}]. \end{aligned}$$

La force totale est donc :

$$F'(pd)[u_{n+p} - 2u_n + u_{n-p}].$$

Nous poserons pour simplifier :

$$F'_p(pd) = F'_p.$$

L'action de tous les atomes de la file sur la n^e particule est finalement :

$$\sum_p F'_p [u_{n+p} - 2u_n + u_{n-p}].$$

L'équation du mouvement s'écrit :

$$m\ddot{u}_n = \sum_p F'_p [u_{n+p} - 2u_n + u_{n-p}].$$

Considérons l'onde :

$$u = Ae^{2\pi i(\nu t - ax)}.$$

ν étant la fréquence et a l'inverse de la longueur d'onde λ .
Pour la n^e particule on a :

$$x = x_n^0 = nd$$

et par suite :

$$u_n = Ae^{2\pi i(\nu t - and)} = Ae^{i(\omega t - 2\pi and)}.$$

En introduisant la pulsation ω et le paramètre $K = 2\pi ad$, nous avons :

$$u_n = Ae^{i(\omega t - Kn)}.$$

Ayant choisi arbitrairement une certaine valeur de a , prenons une nouvelle valeur a' de ce paramètre telle que $a' = a + \frac{1}{d}$, il lui correspond une valeur du déplacement

$$u_n' = Ae^{i\left[\omega t - 2\pi nd\left(a + \frac{1}{d}\right)\right]} = Ae^{i(\omega t - 2\pi and - 2\pi n)},$$

n étant entier, il est clair que $u_n' = u_n$.

Ainsi le même jeu de déplacements peut être obtenu en donnant à a une série de valeurs discontinues données par la relation :

$$a' = a + \frac{m}{d}$$

ce qui correspond à prendre pour K : $K' = K + 2\pi m$, m étant un entier ≥ 0 .

On dit que a n'est défini qu'au module $\frac{1}{d}$ près et l'on prendra pour a une détermination telle que l'on ait :

$$|a| \leq \frac{1}{2d}.$$

Cela étant, remplaçons u_n par $Ae^{i(\omega t - Kn)}$ dans l'équation du mouvement, il vient :

$$\sum_p F'_p A [e^{-iKp} + e^{+iKp} - 2] = -m\omega^2 A.$$

En remarquant que :

$$e^{iKp} + e^{-iKp} - 2 = \left[2i \sin \frac{pK}{2} \right]^2.$$

nous avons :

$$m\omega^2 A = \sum_p 4AF'_p \sin^2 \frac{pK}{2}.$$

Nous pouvons faire disparaître A dans les deux membres (ceci revient à supprimer la solution évidente $A = 0$) et il nous reste une relation entre la pulsation et la longueur d'onde λ (par l'intermédiaire de $K = 2\pi ad = 2\pi \frac{d}{\lambda}$) :

$$m\omega^2 = \sum_p 4F'_p \sin^2 \frac{pK}{2}.$$

et en introduisant la fréquence ν :

$$m\pi^2 \nu^2 = \sum_p F'_p \sin^2 \frac{pK}{2}.$$

La fréquence se présente comme une fonction de la longueur d'onde. Examinons ce qui se passe pour de très grandes longueurs d'onde ; K est alors très petit et l'on peut écrire :

$$m\omega^2 = K^2 \sum_p F'_p p^2 \quad \text{ou} \quad 4\pi^2 \nu^2 m = K^2 \sum_p F'_p p^2.$$

Pour une longueur d'onde infinie ($K = 0$) la fréquence est nulle. Nous avons des oscillations du type acoustique pour K très petit.

Si $W = \frac{\nu}{a}$ est la vitesse de propagation de l'onde, nous avons :

$$W^2 = \frac{d^2}{m} \frac{1}{K^2} \sum_p 4F'_p \sin^2 \frac{pK}{2}.$$

Cette vitesse est fonction de la longueur d'onde. Pour une longueur d'onde infinie on a :

$$W_\infty^2 = \frac{d^2}{m} \sum_p F'_p \cdot p^2.$$

Cas particulier. — Si l'on suppose que l'action sur une particule est due seulement à ses deux voisins, on a :

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{F_1'}{m}} \sin \frac{\pi d}{\lambda}. \quad (p = 1, \text{seulement})$$

Ce résultat avait été signalé par Dehlinger ⁽¹⁾, il montre que la fréquence de vibration a une limite supérieure :

$$\nu_{\max} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{F_1'}{m}}.$$

L'existence de cette fréquence maxima semble justifier une hypothèse fondamentale faite par Debye, dans sa théorie des

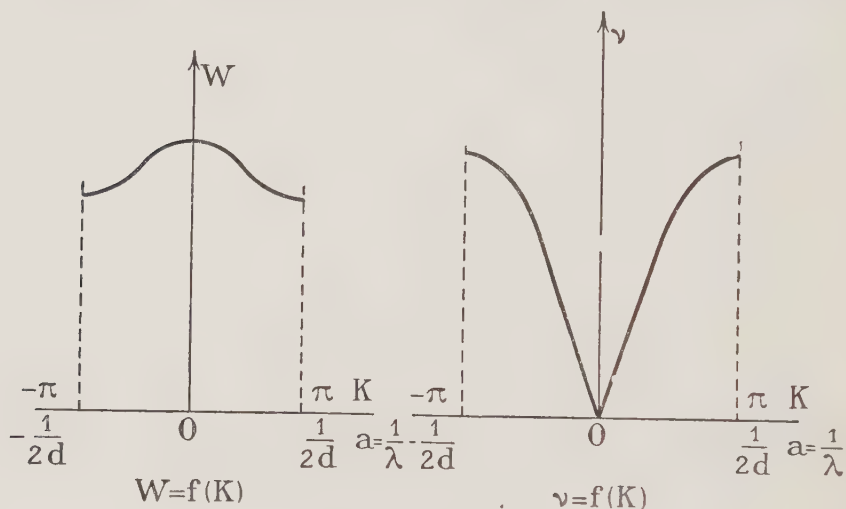


Fig. 5.

chaleurs spécifiques ⁽²⁾. La vitesse de propagation de l'onde est :

$$W = d \sqrt{\frac{F_1'}{m}} \sin \frac{K}{2}.$$

Dans l'intervalle de variation (0, π) de K, W décroît constamment ; pour K = 0, on a

$$W_{\max} = d \sqrt{\frac{F_1'}{m}}.$$

⁽¹⁾ DEHLINGER, *Diss. Munschen*, 1915 ; *Physik. Zeitschr.*, 15, 1914, p. 276. Voir aussi, Lord RAYLEIGH, *Théorie of Sound*, 2^e ed., 1929, I, p. 170.

⁽²⁾ Voir à ce sujet, FERMI, *Molecule e cristalli*, p. 164.

et pour $K = \pi$

$$W_{\min} = \frac{2d}{\pi} \sqrt{\frac{F_1'}{m}} = \frac{2}{\pi} W_{\max}.$$

Nous pouvons figurer la variation de W en fonction de K et de $a = \frac{1}{\lambda}$ ainsi que celle de ν .

Nous avons les courbes de la figure 5.

Etude de la propagation d'une onde plane dans une file de particules de deux espèces, les actions s'étendant à l'infini. — Soient m et μ les masses des particules de chaque espèce. La distance de deux particules m successives est au repos égale à d . A chaque particule m nous faisons correspondre la particule μ qui la suit immédiatement dans la file et nous écrivons que leur distance est ld ($l < 1$).

Si x_n^0 est l'abscisse de la particule m de rang n , on a, à l'équilibre supposé stable, $x_n^0 = nd$, si $x_n^{0'}$ est l'abscisse de la particule μ correspondante, on a :

$$x_n^{0'} = nd + ld.$$

Nous supposons que les petits déplacements des particules s'effectuent suivant la droite où elles se trouvent à l'équilibre.

Nous les désignerons par ξ_n pour les particules de masse m et par τ_n pour les particules de masse μ .

Après déformation, l'abscisse du n^e point m est :

$$x_n = nd + \xi_n$$

celui du point μ correspondant :

$$x'_n = nd + ld + \tau_n.$$

Nous pouvons remarquer que d joue le rôle d'un vecteur fondamental et ld le rôle d'un vecteur de base $\vec{r_K}$, grandeurs que nous avons définies dans notre étude des réseaux. Nous désignerons par :

F_p	la	force	qui	s'exerce	entre	deux	particules	m	de	rangs	n	et	$n + p$		
Φ_p	»	»	»	»	»	»	»	m	et	μ	de	rangs	n	et	$n + p$
f_p	»	»	»	»	»	»	»	μ	»	n	et	$n + p$			

Nous avons le schéma suivant des forces Φ_p agissant sur une particule m de rang n et la particule μ qui lui correspond :

A l'équilibre on a :

$$F_p = -F_{-p}, \quad f_p = -f_{-p}, \quad \sum_{p \geq 0} \Phi_p = 0.$$

Dans la file déformée la distance entre deux particules :
 m de rangs n et $n + p$ est :

$$pd + \xi_{n+p} - \xi_n,$$

m et μ de rangs n et $n + p$ est :

$$(p + l)d + \eta_{n+p} - \xi_n,$$

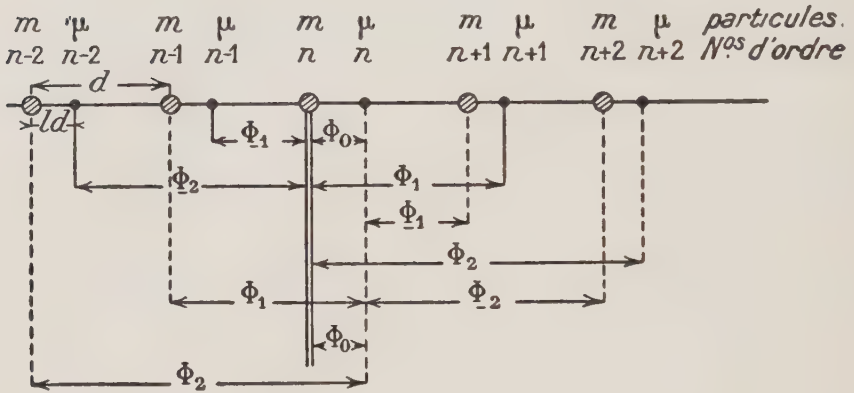


Fig. 6.

μ de rangs n et $n + p$ est :

$$pd + \eta_{n+p} - \eta_n.$$

La force totale s'exerçant sur une particule m de rang n est alors :

$$\sum_{p=1, 2, \dots} F'_p[\xi_{n+p} + \xi_{n-p} - 2\xi_n] + \sum_{p \geq 0} \Phi'_p(\eta_{n+p} - \xi_n)$$

L'équation de son mouvement est :

$$m \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = \sum_{p=1, 2, \dots} F'_p[\xi_{n+p} + \xi_{n-p} - 2\xi_n] + \sum_{p \geq 0} \Phi'_p(\eta_{n+p} - \xi_n)$$

La force totale s'exerçant sur la particule μ de rang n est :

$$\sum_{p=1, 2, \dots} f'_p(\eta_{n+p} + \eta_{n-p} - 2\eta_n) + \sum_{p \geq 0} \Phi'_{-p}(\xi_{n+p} - \eta_n)$$

et l'équation de son mouvement :

$$\mu \frac{d^2 \eta_n}{dt^2} = \sum_{p=1, 2, \dots} f'_p(\eta_{n+p} + \eta_{n-p} - 2\eta_n) + \sum_{p \geq 0} \Phi'_{-p}(\xi_{n+p} - \eta_n).$$

Prenons une onde plane :

$$\xi = Ae^{i\left(\omega t - \frac{Kx}{d}\right)} \quad \text{où} \quad K = 2\pi ad \quad \text{et} \quad a = \frac{1}{\lambda}.$$

Nous aurons :

$$\xi_n = Ae^{i(\omega t - Kn)}$$

Nous poserons :

$$\eta_n = Be^{i(\omega t - Kn)}$$

le déphasage étant compris dans B. En remplaçant dans les équations précédentes, il vient :

$$(1) \quad \begin{cases} -m\omega^2 A = \sum_{p \geq 0} \Phi'_p [Be^{-iKp} - A] - A \sum_{p=1, 2, \dots} 4F'_p \sin^2 \frac{pK}{2} \\ -\mu\omega^2 B = \sum_{p \geq 0} \Phi'_{-p} [Ae^{-iKp} - B] - B \sum_{p=1, 2, \dots} 4f'_p \sin^2 \frac{pK}{2}. \end{cases}$$

En posant

$$F(K) = \sum_{p=1, 2, \dots} 4F'_p \sin^2 \frac{pK}{2} + \sum_{p \geq 0} \Phi'_p$$

$$f(K) = \sum_{p=1, 2, \dots} 4f'_p \sin^2 \frac{pK}{2} + \sum_{p \geq 0} \Phi'_{-p}$$

$$\Phi(K) = \sum_{p \geq 0} \Phi'_p e^{-iKp}$$

et en remarquant que, p prenant toutes les valeurs entières ≥ 0 , l'on peut écrire :

$$\sum_{p \geq 0} \Phi'_p e^{iKp} = \Phi(-K) \quad \text{au lieu de} \quad \sum_{p \geq 0} \Phi'_{-p} e^{-iKp}.$$

Les équations deviennent :

$$(2) \quad \begin{cases} A[F(K) - m\omega^2] - B\Phi(K) = 0 \\ -A\Phi(-K) + B[f(K) - \mu\omega^2] = 0. \end{cases}$$

Nous aurons en A et B des solutions non nulles si :

$$[F(K) - m\omega^2][f(K) - \mu\omega^2] - \Phi(K)\Phi(-K) = 0.$$

$\Phi(K) \Phi(-K)$ est toujours réel et positif, car il est le produit de deux imaginaires conjuguées. L'équation en ω^2 peut s'écrire :

$$m\mu\omega^4 - \omega^2[\mu F(K) + mf(K)] + f(K)F(K) - \Phi(K)\Phi(-K) = 0$$

le discriminant de cette équation est :

$$[\mu F(K) - mf(K)]^2 + 4m\mu\Phi(K)\Phi(-K) = \Delta.$$

Il est toujours positif. Les deux racines en ω^2 sont :

$$\Omega_1 = \omega_1^2 = \frac{\mu F(K) + mf(K) + \sqrt{\Delta}}{2\mu m}, \quad \Omega_2 = \omega_2^2 = \frac{\mu F(K) + mf(K) - \sqrt{\Delta}}{2m\mu}.$$

Examinons comment se comportent ces racines quand la longueur d'onde devient très grande ($K \rightarrow 0$).

La limite de $F(K)$ est $\sum_{p \geq 0} \Phi'_p$, celle de $f(K)$ $\sum_{p \geq 0} \Phi'_{-p} = \sum_{p \leq 0} \Phi'_p$, celle de $\Phi(K)$ est $\sum_{p \geq 0} \Phi'_p$, la valeur de $\sqrt{\Delta}$ est $(m + \mu) \sum_{p \geq 0} \Phi'_p$.

Ω_1^0 s'écrit :

$$\Omega_1^0 = \frac{m + \mu}{m\mu} \sum_{p \geq 0} \Phi'_p = \omega_1^{02}$$

et l'on a :

$$\Omega_2^0 = 0 = \omega_2^{02}.$$

Nous voyons apparaître les deux types de fréquences : $\nu_1^0 = \frac{\omega_1^0}{2\pi}$ est la fréquence *optique*, elle a une valeur différente de zéro pour une longueur d'onde infinie, c'est la fréquence *principale*. $\nu_2^0 = \frac{\omega_2^0}{2\pi}$ est une fréquence *acoustique*.

Etudions les deux types de mouvements correspondants à ces fréquences limites.

On a :

$$\omega_1^{02} = \frac{m + \mu}{m\mu} \sum_{p \leq 0} \Phi'_p,$$

Les équations (2) nous donnent d'autre part en tenant compte des valeurs limites de $F(K)$, $f(K)$ et $\Phi(K)$:

$$\frac{A}{B} = \frac{\Phi(K)_{K=0}}{F(K)_{K=0} - m\omega_1^{02}} = -\frac{\mu}{m}.$$

Les amplitudes A et B sont de signes contraires, les deux types de particules oscillent en sens inverse sur (D) sans que la distance entre les particules m , ou les particules μ , change.

On a pour l'autre fréquence :

$$\omega_2^{02} = 0, \quad \frac{A}{B} = 1.$$

On a un déplacement d'ensemble de la file de particules.

En résumé :

Dans l'étude du mouvement de la double file de particules pour une longueur d'onde infinie, on constate la superposition de deux mouvements :

a) Un mouvement dans lequel la file de particules m oscille en sens inverse de la file de particules μ .

b) Un mouvement d'ensemble de la file de particules.

Nous devons remarquer de plus que le mouvement de type (a) ne se produit pas dans une file de particules identiques; représentation qui correspond à un réseau à une particule de base.

Cas particulier. — Dans cette étude nous aurions pu examiner le cas simple où l'on suppose les particules équidistantes et influencées seulement par leurs voisines immédiates. Ce travail a été fait par M. Born et Th. Von Karman (¹).

En conservant les notations que nous avons employées et en posant toujours $K = 2\pi ad$, on obtient des résultats analogues à ceux que nous venons d'indiquer. Dans ce cas on peut tracer les courbes représentant les variations des fréquences optiques et acoustiques en fonction de K . On obtient le graphique suivant :

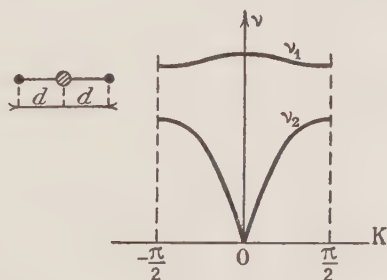


Fig. 7.

REMARQUE. — Les résultats précédents peuvent se généraliser : on peut, par exemple, étudier la propagation d'une onde dans une file de particules de s sortes différentes.

(¹) M. BORN und Th. VON KARMAN., *Physik. Zeitschr.*, 13, 1912, p. 297.

Le calcul montre qu'il existe toujours une branche acoustique et $s - 1$ branches optiques.

On peut encore aller plus loin en supposant le long d'une droite (D) une distribution périodique de la densité de la matière, les résultats obtenus sont très semblables à ceux que nous venons de signaler et pour plus de détails nous renvoyons aux travaux de M. Strutt ⁽¹⁾ et de M. Léon Brillouin ⁽²⁾.

⁽¹⁾ STRUTT, *Ann. der. Physik.*, 84, 1927, p. 485 ; 85, 1928, p. 129.

⁽²⁾ L. BRILLOUIN, Les statistiques quantiques: *Presses Universitaires*, 1930 ; *Journ. d. Physique*, 1, 1930, p. 365.

CHAPITRE IV

LES FRÉQUENCES CARACTÉRISTIQUES ET LES RAYONS RESTANTS

Nous allons examiner quel rôle vont jouer, dans les phénomènes d'absorption ou de réflexion dans l'infrarouge, les fréquences caractéristiques d'un cristal et plus particulièrement les fréquences principales.

Les longueurs d'onde infrarouges sont grandes par rapport aux distances entre atomes et nous pouvons toujours considérer une parcelle du cristal de dimensions petites par rapport à ces longueurs d'onde contenant cependant un grand nombre d'atomes.

L'absorption ou l'émission d'un système électro-mécanique, pourvu que ses dimensions soient petites vis-à-vis de la longueur d'onde (et c'est le cas de notre cristal), est due aux variations de son moment électrique.

Par contre, les forces entre atomes ont une forme beaucoup plus générale que celle résultant d'une action purement électrique.

Quand une des fréquences caractéristiques est excitée, le cristal subit des déformations. Deux cas peuvent alors se présenter :

a) **La fréquence excitée est une fréquence principale.** — Toutes les particules du cristal vibrent en phase de sorte que l'on aura, en général, une variation du moment électrique due aux déplacements des ions. Cette variation du moment a même fréquence que la vibration principale correspondante. Nous pourrions donc observer des phénomènes sélectifs au voisinage de cette fréquence, et, par conséquent, espérer obtenir des rayons restants.

b) **La fréquence excitée est une fréquence caractéristique qui n'est pas une fréquence principale.** — Nous aurons dans le cristal des régions qui vibreront en opposition de phase et où par suite se produiront des variations opposées du moment électrique, si

bien que, en moyenne, pour tout le cristal nous n'aurons pas de variation du moment et la fréquence correspondante ne pourra être observée dans les phénomènes d'absorption.

Nous devons de plus remarquer que l'excitation d'une fréquence principale n'est pas nécessairement la cause de phénomènes sélectifs, car, dans bien des cas, la symétrie du cristal est telle que les vibrations des particules ne créent pas de variations du moment électrique. De telles fréquences sont dites inactives.

Donnons quelques exemples :

a) *Fluorine*, CaF_2 . — Nous savons que son réseau cristallin peut être regardé comme constitué par 3 réseaux cubiques à faces centrées, l'un occupé par les atomes de calcium, les deux autres par les atomes de fluor.

Ce réseau possède deux fréquences principales et les vibrations qui leur correspondent peuvent être décrites de la façon suivante : la première fréquence principale correspond à un mouvement dans lequel le réseau des atomes de calcium se déplace par rapport aux deux réseaux d'ions fluor supposés rigidement liés l'un à l'autre.

Le réseau envisagé étant un réseau d'ions formé de Ca^+ et de F^- , il est clair qu'un mouvement de ce type donne naissance à un moment électrique : la fréquence principale envisagée sera donc active dans l'infrarouge.

La seconde fréquence correspond à une vibration dans laquelle le réseau de calcium reste fixe et les deux réseaux de fluor vibrent en sens opposés : Un tel mouvement ne détermine pas de moment électrique et la fréquence correspondante est inactive dans l'infrarouge.

b) *Chlorure de sodium*, NaCl . — On sait que ce réseau peut être décomposé en deux réseaux cubiques à faces centrées, l'un composé des atomes de sodium, l'autre des atomes de chlore. On a une seule fréquence principale. Cette fréquence correspond à une vibration des deux réseaux partiels de Na^+ et de Cl^- l'un par rapport à l'autre. Cette fréquence est évidemment active dans l'infrarouge puisque le mouvement correspondant détermine un moment électrique variable dans le cristal.

Revenant au cas général, ces considérations nous permettent

d'indiquer comment on pourra observer les fréquences principales actives dans l'infrarouge d'un cristal donné.

On pourra procéder soit par absorption, car pour une fréquence égale à une fréquence principale active, les théories classiques montrent que la substance présente un maximum d'absorption, soit par réflexion, car pour une fréquence voisine de la fréquence principale, on remarque un maximum de réflexion.

Pour faire l'étude par absorption, par exemple, il suffit de faire passer successivement à travers une lame assez mince du cristal toutes les radiations émises par une source et séparées par un appareil dispersif approprié, puis de déterminer pour chaque fréquence le rapport de l'intensité lumineuse transmise par la lame à l'intensité incidente. On trace les courbes représentant le pourcentage de l'intensité transmise en fonction de la fréquence : les minima de ces courbes permettent de déterminer avec assez de précision les fréquences principales.

Il est à signaler qu'il existe une autre méthode qui permet de déterminer les fréquences principales d'un cristal : C'est l'étude de l'effet Raman. Le spectre Raman d'un cristal consiste d'ordinaire en une ou plusieurs raies, et les différences entre les fréquences de ces raies et celle de la raie excitatrice sont en général des fréquences principales du cristal ⁽¹⁾.

Là encore on pourrait se proposer de rechercher, comme nous l'avons fait dans l'étude des phénomènes optiques dans l'infrarouge, si certaines symétries ne rendent pas inactives quelques-unes de ces fréquences dans l'effet Raman.

Nous ne nous y attarderons pas mais nous signalerons, à titre d'exemple, que pour la fluorine, la fréquence active dans l'infrarouge est inactive dans l'effet Raman et que inversement la fréquence active dans l'effet Raman est inactive dans l'infrarouge. Pour le sel gemme, la fréquence active dans l'infrarouge est inactive dans l'effet Raman.

Ainsi la connaissance des résultats relatifs à ces deux méthodes d'investigation peut permettre, dans bien des cas, une détermination expérimentale complète des fréquences principales d'un cristal.

Après l'étude des chaleurs spécifiques nous donnerons, pour la

(1) FERMI, *Molecule e Cristalli*, Zanichelli, Bologne, 1934, p. 175.

fluorine, un mode de calcul de la fréquence Raman qui vient bien confirmer ces dires.

REMARQUE. — Nous avons dans tout ce qui précède identifié la fréquence des radiations électromagnétiques à la fréquence des vibrations mécaniques des ions, ce qui correspond aux idées de l'électromagnétisme classique; il n'est pas nécessaire, en effet, d'introduire les procédés de la mécanique quantique, la fréquence émise quantiquement étant identique à la fréquence propre classique comme l'a montré Schaefer ⁽¹⁾.

Les Rayons Restants. — Dans l'infrarouge lointain l'observation des phénomènes est difficile: Au delà de 20 microns, on ne peut utiliser facilement le prisme comme séparateur de radiations et l'énergie d'une radiation séparée par un réseau n'est qu'une partie de celle de la radiation incidente, celle-ci ayant distribué son énergie (d'ailleurs d'autant plus faible que la longueur d'onde est grande) entre les radiations de même fréquence des spectres des différents ordres. L'existence du phénomène de réflexion sélective a permis de concevoir un séparateur de radiations dont l'avantage réside dans l'intensité relativement grande des radiations séparées. Cette méthode est dite « Méthode des Rayons Restants » et est due à Rubens. Elle repose sur le phénomène suivant :

Si les radiations émises par une source qui donne un spectre continu, viennent se réfléchir sur la surface de certains cristaux, on constate un maximum de l'intensité de la lumière réfléchie pour une fréquence voisine de la fréquence principale du cristal. Examinons ce qui se passe quand on fait se réfléchir plusieurs fois la lumière émise par notre source sur des surfaces planes taillées dans un même échantillon.

Soit i le rapport des intensités de deux domaines spectraux du spectre continu considéré, un de ces domaines se trouvant dans la région de réflexion métallique, l'autre en dehors.

Soit R le pouvoir réflecteur du cristal dans la région de réflexion sélective et ρ le pouvoir réflecteur dans l'autre région. Après

⁽¹⁾ SCHAEFER, Molecular Spectra and Molecular Structure, *Diss. Faraday society*, 1929, p. 841.

n réflexions, aussi voisines de la normale que possible, le rapport précédemment défini prend la valeur :

$$i_n = i \left(\frac{R}{\rho} \right)^n.$$

Supposons que nous ayons un cristal de Quartz.

Pour	$\lambda = 9\mu$,	le pouvoir réflecteur est :	$R = 0,8$
«	$\lambda = 3\mu$	»	: $\rho = 0,04$

d'après les chiffres donnés par Reinkober ⁽¹⁾ ; nous avons : $\frac{R}{\rho} = 20$. Si nous prenons comme source le filament de la lampe Nernst nous avons : $i = \frac{1}{18}$ ⁽²⁾.

Après 4 réflexions il viendra :

$$i_4 = \frac{16}{18} 10^4$$

Avec une seule réflexion on aurait :

$$i_1 = \frac{20}{18}.$$

Il en résulte que par des réflexions successives un intervalle de longueur d'onde est avantagé dans le rayonnement final. Le nom de « Rayons Restants » pour des rayons séparés de cette façon se comprend dès lors sans difficulté.

L'intervalle de longueurs d'onde avantagées est d'autant plus petit — les rayons restants d'autant plus purs — que le maximum de réflexion est plus intense et que la largeur de la bande de réflexion est plus étroite.

Dans le cas où la substance réfléchissante possède plusieurs maxima de réflexion très élevés, on peut obtenir des rayons restants correspondant à une fréquence principale déterminée, en absorbant toutes les autres radiations par des écrans judicieusement choisis.

Voici le schéma de principe du montage qui permet d'obtenir de tels rayons.

Les rayons émis par une source S, en général le manchon d'un

⁽¹⁾ Tables des Constantes Physiques : Reinkober, 1911.

⁽²⁾ J. LECOMTE, Le Spectre infrarouge, *Presses Universitaires*, 1928, p. 374.

bec Auer sans verre, sont rendus parallèles par le miroir A, puis réfléchis par les quatre surfaces planes M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , constituée chacune par le cristal possédant la réflexion sélective, et le rayonnement privilégié converge sur le récepteur R au moyen du miroir concave B.

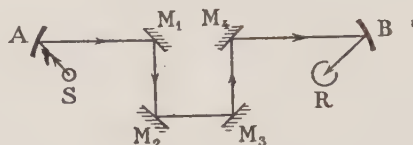


Fig. 8.

On a cherché à déterminer directement la longueur d'onde du rayonnement restant et il existe deux procédés utilisant, l'un, un interféromètre à lames de quartz ⁽¹⁾, l'autre, un réseau à fils métalliques dont on trouvera une description détaillée dans l'ouvrage de M. Lecomte : *Le spectre Infrarouge* ⁽²⁾.

Les mesures effectuées par ces procédés ont donné des résultats en bon accord avec les observations exécutées par transmission et par réflexion, et ont montré que la fréquence qui correspond au maximum de réflexion diffère parfois sensiblement de la fréquence principale du cristal alors que la fréquence du maximum d'absorption en est toujours assez voisine. Ces faits avaient été signalés par Wood ⁽³⁾, dès 1902. On sait que le pouvoir réflecteur est d'autant plus grand que l'indice d'extinction est plus élevé et son maximum devrait coïncider avec le centre de la bande d'absorption ; mais, du fait que l'on est dans une région de dispersion anormale, le pouvoir réflecteur ne varie pas de la même façon des deux côtés de la bande et il apparaît alors que la longueur d'onde des rayons restants n'est pas nécessairement égale à celle de la bande d'absorption. Havelock ⁽⁴⁾ et Försterling ⁽⁵⁾ établirent, en examinant les formules classiques de la dispersion et du pouvoir réflecteur, qu'il devait bien en être ainsi et Försterling montra, dans certains cas simples, comment on pouvait calculer, en bon accord avec

⁽¹⁾ HOLLNAGEL, Thèse Berlin, 1910.

HOLLNAGEL et RUBENS, *Sitz. Ber. der Preuss. Akad.*, 20 janvier 1910.

⁽²⁾ J. LECOMTE, *Le Spectre infrarouge, Presses Universitaires*, 1928, p. 122.

⁽³⁾ WOOD, *Physical Optics*, 3^e éd. 1932, p. 509.

⁽⁴⁾ HAVELOCK, *Proc. Roy. Society, London A*, 105, 1924, p. 488.

⁽⁵⁾ FÖRSTERLING, *Ann. der Phys.*, 61, 1920, p. 577.

l'expérience, les longueurs d'onde des Rayons Restants : c'est ce que nous allons résumer maintenant.

Calcul de la longueur d'onde des Rayons Restants de certains réseaux réguliers diagonaux. — Nous avons indiqué au chapitre III comment on pouvait calculer la pulsation principale ω_0 d'un cristal du type NaCl ou du type CaF_2 et nous avons écrit pour le sel gemme :

$$\omega_0 = \sqrt{\Delta D \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}.$$

Pour faire le calcul, il suffit d'exprimer D en fonction des dérivées secondes du potentiel $\varphi(r)$ d'action réciproque entre deux ions dont nous avons donné plus haut la forme :

$$\varphi(r) = \pm \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}.$$

b étant une constante et n un exposant que nous savons calculer à partir de la compressibilité.

Le calcul est délicat et Born ne l'a exécuté complètement que dans le cas de réseaux à deux particules de base. Nous allons indiquer ici les résultats relatifs aux cristaux du type sel gemme. Nous avons vu que si ρ est la densité du cristal dont les éléments ont pour masses atomiques M_1 et M_2 , si z désigne la valence des ions et si χ désigne la compressibilité, l'exposant n est donné par la relation :

$$n = 1 + \frac{3,496}{z^2} \cdot \frac{1}{\chi} \cdot 10^{-13} \left[\frac{M_1 + M_2}{\rho} \right]^{\frac{4}{3}}.$$

Le calcul montre que la longueur d'onde λ_0 correspondant à la fréquence principale du cristal est donnée, en microns, par la relation :

$$\lambda_0 = \frac{6,03}{z} \sqrt{\frac{M_1 \cdot M_2}{\rho \cdot f_3(n)}}$$

$f_3(n)$ désignant une fonction qui va être définie.

En tenant compte d'une correction introduite par Försterling⁽¹⁾, qui a remarqué, comme nous l'avons signalé, que le maximum du

(1) FÖRSTERLING, *loc. cit.*

pouvoir réflecteur ne devait pas se produire pour λ_0 , mais pour une valeur voisine, on trouve pour la longueur d'onde du Rayonnement Restant (en μ) :

$$\lambda_M = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 + \frac{K}{2[\varepsilon - K]}}},$$

où ε est la constante diélectrique statique et K un paramètre défini par la relation :

$$K = \frac{10.78}{f_3(n)}.$$

L'expression de $f_3(n)$ est :

$$f_3(n) = (n-1) \frac{S_0'(n+2)}{S_0'(n) + \beta S_0''(n)} - \frac{2\pi}{S_0(1)}$$

$S_0(1)$, $S_0'(n)$, $S_0''(n)$ étant des sommes prises par rapport au réseau que Born a définies. Dans cette expression β , qui est une fonction des coefficients b qui figurent dans les expressions des énergies mutuelles entre ions, est inconnu, mais dans un réseau, où la valence des ions est z (en désignant par $S_1(1)$, $S_1'(n)$, $S_1''(n)$, d'autres sommes prises par rapport au réseau et que Born a également définies) le coefficient d'élasticité c_{11} est donné par la relation :

$$c_{11} = \frac{z^2 e^2}{6r_0^4} S_0(1) f_1(n),$$

r_0 étant la distance de deux ions voisins sur un des côtés du cube et $f_1(n)$ étant posé égal à :

$$f_1(n) = (n+2) \frac{S_1'(n) + \beta S_1''(n)}{S_0'(n) + \beta S_0''(n)} - 3 \frac{S_1(1)}{S_0(1)}.$$

La connaissance de c_{11} permet de calculer $f_1(n)$ et par suite β . Il est facile de montrer que l'expression de c_{11} conduit à la relation :

$$f_1(n) = \frac{1,168}{z^2} 10^{-13} c_{11} \left[\frac{M_1 + M_2}{\rho} \right]^{\frac{4}{3}}.$$

Born a appliqué les relations précédentes aux dérivés halogénés du potassium et du sodium. Il a montré que l'on devait prendre $\beta = -0,5$.

Voici les valeurs qu'il a trouvé pour λ_0 et λ_M .

Substance	$\lambda_0(\mu)$	λ_M (Calculé) en μ	λ_M (expérimental) en μ
NaCl	61,6	50	52
KCl	74,5	61	63, ⁴ / ₄
KBr	88	75	82,6
KI	108,3	93	94,1

L'accord est satisfaisant.

Cas des cristaux à ions bivalents. — Nous nous sommes proposé de déterminer la valeur à adopter pour le coefficient β dans le cas d'oxydes cristallisant dans un système analogue à celui du sel gemme. Nous avons pour cela étudié l'oxyde de magnésium ⁽¹⁾.

Les données expérimentales étaient :

$$M_1 = 24,32, \quad M_2 = 16, \quad \rho = 3,64, \quad \chi = 0,71 \cdot 10^{-12}, \quad c_{11} = 28,84 \cdot 10^{11}.$$

L'exposant n prend la valeur $n = 4,03$ ce qui nous conduit à $f_1(n) = 2,07$.

Nous avons calculé les sommes qui entrent dans l'expression de $f_1(n)$ suivant une méthode indiquée par Born et Bormann ⁽²⁾ et qui pour $n = 4,03$ nous a conduit aux valeurs suivantes :

$$\begin{array}{lll} S_0'(n+2) = 6,54 & S_0'(n) = 8,87 & S_0''(n) = 4,86 \\ S_1'(n) = 7,11 & S_1''(n) = 2,25 & \\ S_0(1) = 1,747 & S_1(1) = 3,226 & \end{array}$$

Cela étant, nous trouvons $\beta = -1,04$; nous avons adopté la valeur $\beta = -1$.

Nous pouvons maintenant calculer λ_0 et λ_M .

Nous trouvons

$$\begin{array}{l} f_3(n) = 2,35 \\ \lambda_0 = 20,23\mu \\ K = 4,58 \\ \lambda_M = 15,85\mu \end{array}$$

B. Barnes, Brattain et Seitz ⁽³⁾, pour ne citer que des auteurs

⁽¹⁾ M. PARODI, *C. R.*, 202, 1936, p. 302.

⁽²⁾ M. BORN und E. BORMANN, *Ann. d. Phys.*, 4, 1920, p. 87 ; 4, 1920, p. 218.

⁽³⁾ BARNES, BRATTAIN et SEITZ, *Phy. Rev.*, 48, 1935, p. 582.

récents, avaient étudié expérimentalement cet oxyde et ils avaient trouvé une bande fondamentale de réflexion à $15,3 \mu$. On voit que l'accord est satisfaisant. Dans la suite de ce travail, où nous étudierons toute une série d'oxydes de même type cristallin que MgO et où nous chercherons à calculer leurs compressibilités, nous donnerons constamment à β la valeur -1 .

Autre méthode de calcul. — Perfectionnant un procédé indiqué par Dehlinger ⁽¹⁾, Born a indiqué une méthode plus simple permettant sans calculs compliqués de déterminer les longueurs d'onde des Rayons Restants de cristaux analogues au sel gemme et à la fluorine.

Il part des formules théoriques de dispersion de ces corps et en déduit l'expression suivante de la longueur d'onde principale :

$$\lambda_0 = \frac{c\sqrt{\pi}}{Fz} \sqrt{\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)M_1M_2}{\rho \cdot p}}.$$

Dans cette relation, c représente la vitesse de la lumière, z la valence des ions, F la constante de Faraday, M_1 et M_2 les masses atomiques des constituants, ρ la densité du cristal et p un paramètre qui prend la valeur 1 pour les cristaux à deux particules de base et 2 pour les réseaux à trois particules, ε représente la constante diélectrique statique et ε_0 apparaît comme la valeur du carré de l'indice de réfraction dans l'infrarouge avant que l'influence de la fréquence des rayons restants ne se fasse sentir ⁽²⁾.

La longueur d'onde des Rayons Restants, en tenant compte de la correction de Försterling est alors :

$$\lambda_M = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0}}}.$$

Born a appliqué cette formule aux cristaux de NaCl, CaF² et a obtenu de bons résultats.

⁽¹⁾ DEHLINGER, *Diss. Munschen*, 1915 ; *Physik. Zeitschr.*, 15, 1914, p. 276.

⁽²⁾ BORN, *Physik. Zeitschr.*, 19, 1918, p. 539.

Voici des exemples :

Substance	p	z	$\varepsilon - \varepsilon_0$	ρ	en μ		
					λ_0	λ_M	λ_M (exp.)
NaCl	1	1	3,51	2,17	66,7	50,9	52
CaBr ²	2	1	4,79	2,18	53,1	35,9	31,6
MgO	1	2	4,96	3,64	21,12	15,92	15,3

Application de cette dernière méthode à la détermination de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde des Rayons Restants des dérivés halogénés de l'Ammonium. — Pour les sels d'ammonium nous pourrions supposer que tous les ions du radical NH^4 se trouvent concentrés là où, dans le réseau, se place l'atome d'azote.

Nous aurons alors un réseau d'un type analogue à CsCl et nous allons chercher si les formules du paragraphe précédent peuvent s'appliquer au cas de telles structures.

Nous aurons à calculer une fréquence principale qui correspond à la vibration du réseau partiel des ions Cl ou Br par rapport à celui constitué par les radicaux.

Or, dans l'infrarouge nous devons distinguer les vibrations de courtes longueurs d'onde dues aux oscillations internes du radical NH^4 (au voisinage de 7 μ) et celles du type précédent. ε_0 doit tenir compte des vibrations du radical, nous calculerons donc ε_0 à partir du pouvoir réflecteur que nous prendrons dans la région intermédiaire entre les deux types de vibration (20 μ par exemple)

Application à NH^4Cl .

$$M_1 = 18, \quad M_2 = 35,5, \quad \rho = 1,5, \quad \varepsilon = 6,85, \quad \varepsilon_0 = 2,25.$$

Il vient :

$$\lambda_0 = 82,96\mu \quad \lambda_M = 58,3\mu.$$

L'expérience donne :

$$\lambda_M = 51,5\mu.$$

Application à NH^4Br .

$$M_1 = 18, \quad M_2 = 79,9, \quad \rho = 2,32, \quad \varepsilon = 6,98, \quad \varepsilon_0 = 2,85.$$

Il vient :

$$\lambda_0 = 92,68\mu \quad \lambda_M = 70,7\mu.$$

L'expérience donne :

$$\lambda_M = 59,3\mu.$$

On a un bon ordre de grandeur.

Structure fine des Rayons Restants. — Les expériences ont souvent montré que le phénomène de réflexion sélective ne se manifestait pas toujours par un maximum de réflexion unique comme on pouvait s'y attendre.

Par exemple, Hollnagel⁽¹⁾ a trouvé pour le sel gemme, à côté du maximum principal obtenu pour 55 μ (cas de huit réflexions), un maximum secondaire correspondant à une longueur d'onde de 47,5 μ . De même pour la sylvine il trouve un maximum principal pour 63 μ et un maximum secondaire pour 72 μ .

Les mêmes anomalies se retrouvent dans les spectres d'absorption : A côté de la bande fondamentale correspondant à la fréquence principale ν_0 , on observe une bande secondaire.

Certains auteurs ont pensé que ce dédoublement était dû à la vapeur d'eau de l'air.

De leur côté, M. Born et E. Blackmann⁽²⁾ ont étudié mathématiquement la question dans une série d'articles et ont justifié la présence du maximum secondaire en supposant que les oscillations du réseau étaient anharmoniques. Ils ont calculé la fréquence du maximum secondaire dans le cas particulier d'une file de particules équidistantes de deux types, de masses $\frac{M_1}{N}$ et $\frac{M_2}{N}$ (N étant le nombre d'Avogadro, M_1 et M_2 les masses atomiques des constituants) et de charges $+e$ et $-e$.

Cette fréquence ν' est donnée en fonction de la fréquence principale ν_0 par la relation :

$$\nu' = \nu_0 \cdot \frac{\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1 + M_2}}.$$

Born et Blackmann ont pensé que cette formule pouvait être utilisée dans le cas de réseaux du type NaCl. Ils l'ont fait avec

⁽¹⁾ HOLLNAGEL, Thèse, Berlin, 1910.

⁽²⁾ M. BORN et E. BLACKMANN, *Zeitschr. Physik.*, 82, 1933, p. 557.

succès pour le sel gemme et la sylvine. Le facteur qui multiplie ν_0 étant indépendant de la charge des ions, nous avons pensé ⁽¹⁾ que cette relation pourrait être utilisée dans le cas d'ions bivalents.

Dans leurs recherches, Barnes, Brattain et Seitz ⁽²⁾ avaient trouvé pour MgO à côté du maximum de réflexion principal ($\lambda_M = 15,3 \mu$) un maximum secondaire correspondant à une longueur d'onde $\lambda' = 14,8 \mu$. La formule précédente nous donne $\lambda' = 14,47 \mu$ il semble donc qu'elle puisse s'appliquer utilement à des cas de ce genre.

Nous donnerons plus loin d'autres exemples.

⁽¹⁾ M. PARODI, *loc. cit.*

⁽²⁾ M. BARNES, BRATTAIN et SEITZ, *loc. cit.*

CHAPITRE V

QUELQUES PROBLÈMES D'ÉLECTRICITÉ ET D'ACOUSTIQUE SE RATTACHANT AUX QUESTIONS PRÉCÉDENTES

La méthode de calcul que nous venons d'exposer touchant la propagation d'ondes dans une file de particules peut s'appliquer à la résolution de certains problèmes d'électricité et d'acoustique qui présentent un intérêt pratique.

Analogies électriques

Envisageons tout d'abord les problèmes électriques. Nous savons que Pupin ⁽¹⁾ a indiqué que, pour que des ondes électriques puissent se propager avec un amortissement très réduit dans une ligne, il y avait intérêt à répartir le long de la ligne, des bobines de self-induction identiques ou non. Dans le cas de bobines identiques équidistantes, il a établi que l'on ne pouvait transmettre des ondes de fréquences supérieures à une certaine fréquence limite parfaitement déterminée.

Laissant de côté les méthodes électriques habituelles ⁽²⁾ qui permettent de démontrer cette propriété, nous allons traiter le problème en suivant une méthode identique à celle qui a été employée dans les chapitres précédents et nous verrons que les analogies qui se présentent permettent de généraliser la question.

Envisageons le schéma électrique de la figure 9.

Désignons par L la valeur commune des selfs et par C celle des capacités identiques, et soit d la longueur de ligne entre les nœuds. Examinons comment se propagent les ondes dans un tel système. Nous désignerons par V_{n-1} , V_n et V_{n+1} les potentiels respectifs

⁽¹⁾ PUPIN, *E. T. Z.*, 1901, p. 700.

⁽²⁾ ENGELHARDT, *Cables téléphoniques pour longues distances*, Béranger, Paris, p. 8.

des points A, B, et C ; i_n et i_{n+1} représenteront les intensités de courant dans les tronçons AB et BC. Soit Q_n la charge du condensateur relié au point B à un instant donné.

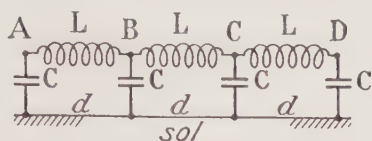


Fig. 9.

Nous avons les relations :

$$(1) \quad V_{n-1} - V_n = L \frac{di_n}{dt}$$

$$(2) \quad V_n = \frac{Q_n}{C}$$

$$(3) \quad i_n - i_{n+1} = \frac{dQ_n}{dt}.$$

En éliminant les potentiels et les charges entre ces trois équations on trouve entre les intensités de courant la relation suivante :

$$\frac{1}{C} [i_{n-1} - 2i_n + i_{n+1}] = L \frac{d^2 i_n}{dt^2}.$$

C'est une équation analogue à celle que nous avons obtenue dans le problème de la propagation d'une perturbation mécanique dans une file de particules, avec la restriction que les actions ne s'exercent qu'entre voisins immédiats ($p = 1$). L'analogie est donc complète et, pour faire correspondre facilement les schémas électriques aux schémas mécaniques, on peut imaginer que la self joue le rôle de $F'(d)$ et que la capacité corresponde à la masse m .

Si nous supposons la forme de courant suivante :

$$i_n = A e^{2\pi i(\nu t - an\lambda)}$$

où ν est la fréquence, et a l'inverse de la longueur d'onde, on voit facilement que ν est donné par la relation

$$\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{CL}} \sin \pi a d$$

il existe donc une fréquence maxima de propagation :

$$\nu_{\max} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{CL}}.$$

Nous avons un filtre passe-bas et la similitude est complète.

Généralisation. — Nous savons que si l'on a une file de particules équidistantes de deux types différents, il existe deux zones de fréquences pour les ondes pouvant se propager dans le système ; on peut retrouver ces résultats dans des montages électriques. M. Léon Brillouin ⁽¹⁾ l'a montré en envisageant le schéma suivant

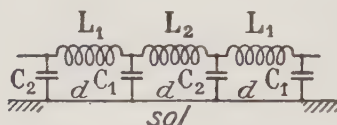


Fig. 10.

constitué par deux séries de selfs de valeurs L_1 et L_2 reliées au sol par deux séries de capacités de valeurs C_1 et C_2 . Le calcul se conduit sans difficulté et on trouve que ce système constitue un filtre basse fréquence et un filtre « passe-bande » de fréquences plus élevées.

Ce dispositif a été réalisé par des ingénieurs américains Maed et French ⁽²⁾ qui n'ont d'ailleurs pas fait le rapprochement que nous indiquons. La bande haute fréquence est beaucoup plus élevée que la bande basse fréquence et par suite reste difficilement utilisable.

Pour réaliser de telles lignes électriques on peut, ou bien adopter le schéma précédent, ou bien prendre une ligne de tronçons constants, avec des bobines inégales, la ligne jouant le rôle de capacité.

Analgies acoustiques. Etude d'une suite de résonateurs. — Supposons réalisée une suite de résonateurs identiques comme

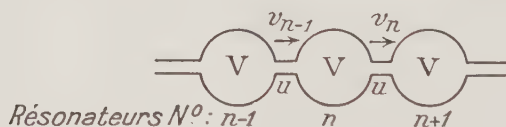


Fig. 11.

l'indique le schéma et désignons par V le volume de chacun d'eux.

⁽¹⁾ M. L. BRILLOUIN, *Leçons orales* : Collège de France, 1937.

⁽²⁾ FRENCH, *Brevet U. S. A.*, 1.741.926, 1925.

Soit u le volume de la canalisation qui les réunit deux à deux et ρ le poids spécifique du gaz qui s'y trouve contenu. Nous supposons dans la suite de cette étude que la masse gazeuse est en équilibre dans chaque sphère à chaque instant.

Soit p_n la pression à l'intérieur du résonateur d'ordre n . Étudions le mouvement des filets fluides qui se trouvent dans les ajutages de volume u .

Nous avons

$$u\rho \frac{dv_n}{dt} = (p_n - p_{n+1})S$$

$$u\rho \frac{dv_{n-1}}{dt} = (p_{n-1} - p_n)S$$

v_n et v_{n-1} étant les vitesses de ces filets dans les ajutages qui aboutissent au résonateur d'ordre n , S étant la section de ces conduites.

La variation de volume du gaz du résonateur n pendant dt (en supposant ce volume limité par deux tranches prises dans chaque étranglement) est :

$$(v_n - v_{n-1})Sdt$$

si χ est la compressibilité du fluide, on a :

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{(v_n - v_{n-1})Sdt}{dp_n}$$

dp_n étant la variation de pression.

Nous pouvons éliminer les vitesses entre cette relation et les deux équations différentielles initiales, il vient :

$$\frac{d^2 p_n}{dt^2} = \frac{S^2}{\chi V u \rho} [p_{n+1} - 2p_n + p_{n-1}].$$

Supposons une onde de pression de la forme :

$$p_n = P e^{2\pi i(\nu t - a n d)}$$

d étant la distance entre les centres des résonateurs et a l'inverse de la longueur d'onde.

En portant dans l'équation des pressions et en posant $K = 2\pi a d$, nous pouvons calculer la fréquence ν , nous trouvons :

Nous constatons, là encore, la présence d'une fréquence maxima de propagation. Nous avons constitué un filtre « passe-bas ».

$$\nu = \frac{S}{\pi} \sqrt{\frac{1}{\chi V u \rho}} \sin \frac{K}{2}.$$

Des systèmes acoustiques de ce genre avaient été étudiés au Centre d'Etude de la Marine par M. Canac ⁽¹⁾ qui avait envisagé une correspondance entre les phénomènes électriques et les phénomènes acoustiques et avait indiqué les schémas acoustiques qui correspondent à la self-induction et à la capacité d'un circuit électrique. Il avait obtenu des résultats expérimentaux en bon accord avec la théorie.

Notre formule ne saurait, bien entendu, nous donner que l'ordre de grandeur de la fréquence limite étant données les hypothèses que nous avons faites ; d'autre part, il serait nécessaire d'introduire des corrections que Lord Rayleigh ⁽²⁾ a indiquées.

REMARQUE. — On pourrait généraliser et étudier la propagation du son dans une file de résonateurs de deux sortes dont les volumes seraient V_1 et V_2 , placés à égale distance les uns des autres, et réunis par des ajutages identiques.

Le calcul se conduit comme dans le problème précédent, et, comme il était à prévoir, on établit que ce système acoustique possède les propriétés suivantes :

- 1) Il constitue un filtre « passe-bas » de fréquence maxima ν_m .
- 2) Il permet le passage d'une bande de fréquences comprises entre deux valeurs ν_1 et ν_2 différentes de zéro.

⁽¹⁾ CANAC, *Journ. d. Phys.*, 7, 1926, p. 161. Voir aussi, STEWART, *Phys. Rev.*, 20, 1922, p. 528.

⁽²⁾ LORD RAYLEIGH, *Theorie of Sound*, t. II, p. 170.

CHAPITRE VI

APPLICATION DE LA THÉORIE DES RÉSEAUX CRISTALLINS AUX CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLIDES

Le premier résultat important de la théorie des chaleurs spécifiques fut énoncé par Dulong et Petit : La chaleur spécifique moléculaire à pression constante d'un élément quelconque pris à l'état solide a une valeur sensiblement constante voisine de 6 calories par degré.

La mécanique statistique classique donne une interprétation immédiate de cette loi, mais des expériences ont montré qu'elle cesse d'être valable aux basses températures, pour lesquelles la chaleur spécifique descend toujours au-dessous de la valeur donnée par Dulong et Petit et tend vers zéro quand la température approche du zéro absolu. D'autre part, aux températures très élevées, la chaleur spécifique prend une valeur supérieure à celle que donne la loi ; cet écart tient, d'après Born et Brody⁽¹⁾, à ce que les forces qui agissent alors entre les particules ne sont plus rigoureusement élastiques, les amplitudes de vibration devenant relativement grandes.

Pour les corps composés dont la molécule est formée de m atomes, il existe une loi analogue à celle de Dulong et Petit, c'est la loi de Neumann : La chaleur spécifique moléculaire, à pression constante, d'un composé pris à l'état solide a une valeur sensiblement constante voisine de $6 m$ calories par degré. On a constaté les mêmes divergences relativement à cette loi que celles que nous avons signalées pour la loi de Dulong et Petit.

Les premières explications des écarts à cette loi furent données par Einstein, mais sa théorie faisait décroître la chaleur spécifique

(1) BORN et BRODY, *Zeitschr. f. Phys.*, 6, 1921, p. 140.

avec la température plus rapidement que ne le montrait l'expérience. Cette divergence fut éliminée par Debye.

Nous allons montrer comment la dynamique des réseaux cristallins permet de confirmer les hypothèses de Debye, de retrouver la loi de Neumann et de donner une expression de la chaleur spécifique qui soit en bon accord avec les résultats expérimentaux, tout au moins aux basses températures.

Utilisation des résultats obtenus au chapitre III et hypothèses complémentaires pour l'étude des chaleurs spécifiques. — Considérons un point du réseau défini par le vecteur $\vec{r}_K^l$; soit u_K^l le petit déplacement de ce point à partir de sa position d'équilibre; nous avons représenté l'onde plane par une expression de la forme :

$$u_K^l = U_K e^{-i[\omega t - 2\pi(\vec{a} \cdot \vec{r}_K^l)]}$$

$\vec{a}$ étant un vecteur porté par la normale au plan de l'onde et lié à sa longueur d'onde λ par la relation :

$$|\vec{a}| = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}$$

a_1, a_2, a_3 étant les projections de $\vec{a}$ sur les axes.

Nous avons vu que parmi les ondes pouvant se propager dans un réseau caractérisé par une cellule de base de vecteurs fondamentaux $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$, contenant s particules repérées par les s vecteurs $\vec{r}_j$ ($j = 1, 2 \dots k \dots s$), on devait en distinguer deux types :

Les ondes « optiques » correspondant à $3s - 3$ fréquences « optiques » qui pour une longueur d'onde infinie de propagation dans le milieu ont une valeur limite différente de zéro.

Les ondes « acoustiques » correspondant à 3 groupes de fréquences « acoustiques » qui s'annulent pour une longueur d'onde infinie. Pour des longueurs d'onde suffisamment grandes, nous avons dit que les 3 mouvements correspondant aux fréquences acoustiques coïncidaient avec les 3 ondes élastiques de la théorie ordinaire de l'élasticité.

Dans un milieu isotrope, nous devons alors distinguer parmi ces 3 ondes, l'onde longitudinale de vitesse de propagation :

$$W_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}$$

et les deux ondes transversales de vitesse :

$$W_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}},$$

ρ étant la densité du milieu, λ et μ deux constantes liées aux coefficients d'élasticité par les relations :

$$\begin{aligned}\lambda &= c_{12} = c_{23} = c_{31} \\ \mu &= c_{44} = c_{55} = c_{66}.\end{aligned}$$

Ceci posé considérons l'onde plane :

$$(1) \quad u_{\mathbf{K}}^l = U_{\mathbf{K}} e^{-i[\omega t - 2\pi(\vec{a} \cdot \vec{r}_{\mathbf{K}}^l)]}$$

nous avons :

$$(2) \quad \vec{r}_{\mathbf{K}}^l = \vec{r}_{\mathbf{K}} + \sum_j l_j \vec{d}_j \quad (j = 1, 2, 3)$$

Nous allons raisonner sur un atome de la base tel que $\vec{r}_{\mathbf{K}} = 0$;
Nous avons :

$$\vec{a} \cdot \vec{r}_{\mathbf{K}}^l = \sum_j l_j \vec{a} \cdot \vec{d}_j.$$

Rapporté au réseau direct $\vec{a}$ peut s'écrire :

$$(3) \quad \vec{a} = \sum_j (\vec{a} \cdot \vec{b}_j) \cdot \vec{d}_j$$

$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ étant les vecteurs fondamentaux du réseau réciproque.
Rapporté à ce réseau, ce même vecteur peut s'écrire :

$$\vec{a} = \sum_j (\vec{a} \cdot \vec{d}_j) \cdot \vec{b}_j.$$

En posant :

$$K_j = 2\pi(\vec{a} \cdot \vec{d}_j)$$

nous aurons :

$$\vec{a} = \frac{1}{2\pi} \sum_j K_j \vec{b}_j.$$

et l'onde plane s'écrira :

$$u_{\mathbf{K}}^l = U_{\mathbf{K}} e^{-i(\omega t - \sum_j K_j l_j)}.$$

Remplaçons maintenant K_j par K'_j défini par la relation :

$$K'_j = K_j + 2\pi m_j \quad (j = 1, 2, 3)$$

m_j étant un entier. Nous avons un vecteur $\vec{a}'$ défini par :

$$(3') \quad \vec{a}' = \vec{a} + \sum_j m_j \vec{b}_j.$$

La nouvelle valeur de u_K^l est :

$$u_K'^l = U_K e^{-i(\omega t - \sum_j K'_j l_j)} = U_K e^{-i(\omega t - \sum_j K_j l_j - 2\pi \sum m_j l_j)}.$$

Il est clair que l'on a :

$$u_K'^l = u_K^l,$$

K_j et K'_j , $\vec{a}$ et $\vec{a}'$ donnent à u_K^l la même valeur. u_K^l apparaît donc comme périodique d'une certaine valeur limite $\vec{a}_D$ de $\vec{a}$ et, d'après (3'), nous pouvons penser que pour une direction de propagation donnée, si $\vec{a}$ à son origine à l'origine des coordonnées, l'extrémité du vecteur limite doit être à l'intérieur de la cellule de base du réseau réciproque : à l'intérieur de cette région, à chaque valeur de $\vec{a}$ correspond une seule valeur de u_K^l . Si nous cherchons les variations de la fréquence de vibration en fonction de $\frac{1}{\lambda}$ nous ferons donc varier cette quantité de 0 à $|a_D|$.

Par analogie avec l'étude faite pour des modèles à une dimension, nous ne ferons varier $\frac{1}{\lambda}$ qu'entre les limites $-\frac{1}{\lambda_D}$ et $\frac{1}{\lambda_D}$, où l'on a :

$$\frac{1}{\lambda_D} = \frac{|a_D|}{2}.$$

Au lieu de la cellule de base, nous prendrons comme volume limite une sphère centrée sur l'origine et de volume égal à celui de la cellule de base du réseau réciproque (1). D'autre part, nous ferons les approximations supplémentaires suivantes.

Nous admettons que les branches acoustiques représentant les variations de ν en fonction de $\frac{1}{\lambda}$ sont des droites, ce qui revient à supposer une vitesse de propagation constante des ondes correspondantes dans le milieu discontinu. Ces vitesses seront prises égales à celles des ondes longitudinales et transversales de la théorie classique de l'élasticité.

De plus, si l'on est conduit à envisager les fréquences optiques, on

(1) R. PEIERLS, *Ann. de l'Inst. Poincaré*, V, 1935, p. 177.

les supposera constamment égales aux fréquences principales correspondantes.

Ceci revient dans un réseau cubique diagonal à s particules de base à considérer le graphique suivant pour représenter les variations de ν en fonction de $\frac{1}{\lambda}$:

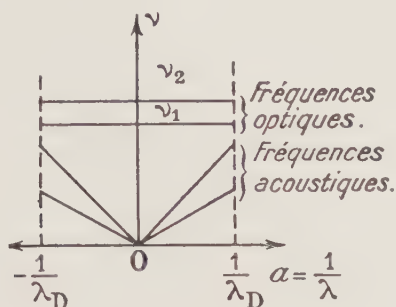


Fig. 12.

Les chaleurs spécifiques. — Ceci posé, considérons un cristal que nous supposerons isotrope, de volume V contenant N cellules. Soit s le nombre des particules de base. Le volume sphérique limite est :

$$V_r = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{\lambda_D} \right)^3 = (V_d)^{-1}$$

V_r et V_d étant les volumes des cellules de base du réseau réciproque et du réseau direct ($V_d = \Delta$) ; mais $V_d = \frac{V}{N}$, nous aurons donc :

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{\lambda_D} \right)^3 = \frac{N}{V} \quad \text{et par suite} \quad \lambda_D = \left(\frac{4\pi V}{3 N} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Si maintenant, nous introduisons les vitesses de propagation W_l et W_t des ondes longitudinales et transversales, nous voyons apparaître pour les fréquences acoustiques deux fréquences limites distinctes ⁽¹⁾ :

$$\begin{aligned} \nu_l &= W_l \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} \\ \nu_t &= W_t \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}}. \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Debye considérait une seule fréquence limite, tandis qu'ici on est conduit naturellement à en envisager au moins deux. Voir L. PRILLOUIN, *Ann. Ecole Norm. Sup.*, 37, 1920, p. 436.

Nous savons, d'autre part, que le nombre dN de fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$ est pour notre volume V :

$$dN = V \cdot \frac{4\pi\nu^2}{W^3} d\left(\frac{\nu}{W}\right)$$

W étant la vitesse de propagation. Pour les ondes acoustiques nous avons supposé les vitesses constantes, nous aurons par suite 2 nombres dN_l et dN_t relatifs aux ondes longitudinales et transversales :

$$dN_l = \frac{4\pi}{W_l^3} V \nu^2 d\nu, \quad dN_t = \frac{4\pi}{W_t^3} V \nu^2 d\nu.$$

L'énergie moyenne de l'oscillateur harmonique étant :

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}$$

Nous aurons pour l'énergie totale due aux vibrations élastiques :

$$U_T = \int_0^{\nu_l} \left[\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right] dN_l + 2 \int_0^{\nu_t} \left[\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right] dN_t$$

ou

$$U_T = \frac{4\pi V}{W_l^3} \int_0^{\nu_l} \left[\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right] \nu^2 d\nu + \frac{8\pi V}{W_t^3} \int_0^{\nu_t} \left[\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right] \nu^2 d\nu.$$

Nous pouvons écrire :

$$\frac{K}{h} \theta_l = \nu_l, \quad \frac{K}{h} \theta_t = \nu_t$$

K étant la constante des gaz, θ_l et θ_t les températures caractéristiques du solide. Nous posons de plus : $x = \frac{h\nu}{KT}$, il vient alors :

$$U_T = 4\pi V \frac{(KT)^4}{h^3} \left\{ \frac{1}{W_l^3} \int_0^{\theta_l} \frac{1}{\bar{T}} \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) x^3 dx \right. \\ \left. + \frac{2}{W_t^3} \int_0^{\theta_t} \frac{1}{\bar{T}} \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) x^3 dx \right\}.$$

En introduisant la fonction de Debye :

$$F\left(\frac{\theta}{\bar{T}}\right) = \int_0^{\frac{\theta}{\bar{T}}} \frac{1}{\bar{T}} \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) x^3 dx$$

L'énergie des vibrations acoustiques sera :

$$U_T = 4\pi V \frac{(KT)^4}{h^3} \left\{ \frac{1}{W_i^3} F\left(\frac{\theta_i}{T}\right) + \frac{2}{W_i^3} F\left(\frac{\theta_i}{T}\right) \right\}. \quad (I)$$

Calculons maintenant l'énergie correspondant aux fréquences optiques. Nous avons supposé que les fréquences optiques étaient constantes, nous aurons donc, pour notre réseau à s particules de base, une énergie de vibration :

$$\sum_{i=1}^{i=3s-3} N \left(\frac{h\nu_i}{e^{KT} - 1} + \frac{h\nu_i}{2} \right)$$

N étant le nombre des cellules constituant le volume V et ν_i l'une quelconque des fréquences principales.

L'énergie totale du volume V , à la température T , est donc :

$$U_T = 4\pi V \frac{(KT)^4}{h^3} \left\{ \frac{1}{W_i^3} F\left(\frac{\theta_i}{T}\right) + \frac{2}{W_i^3} F\left(\frac{\theta_i}{T}\right) \right\} + N \sum_{i=1}^{i=3s-3} \left(\frac{h\nu_i}{e^{KT} - 1} + \frac{h\nu_i}{2} \right)$$

La chaleur spécifique ⁽¹⁾ du volume V serait :

$$c = \frac{dU_T}{dT}.$$

Application aux hautes températures. — Nous allons montrer que ces résultats permettent d'établir non seulement la loi de Dulong et Petit, ce qui est bien connu, mais encore la loi de Neumann, ce que nous n'avons trouvé dans aucun ouvrage à notre connaissance.

T est beaucoup plus grand que les températures caractéristiques, d'autre part la variable x de la fonction de Debye est également très petite ; par des développements en série, limités aux termes du troisième ordre, on montre que l'énergie des vibrations acoustiques peut s'écrire :

$$U_T = \frac{4\pi V}{3} \frac{(KT)^4}{h^3} \left\{ \frac{1}{W_i^3} \left(\frac{\theta_i}{T}\right)^3 + \frac{2}{W_i^3} \left(\frac{\theta_i}{T}\right)^3 \right\}.$$

⁽¹⁾ Il est à noter que la chaleur spécifique sous pression constante est à peine plus grande que la chaleur spécifique sous volume constant, le corps étant solide et par suite peu dilatable (E. BLOCH, *Théorie cinétique des gaz*. Colin, 1930, p. 84.)

En remplaçant dans cette expression θ_i et ν_i par leurs valeurs en fonction de ν_i et de ν_i , puis en exprimant $\frac{W_i}{\nu_i}$ et $\frac{W_i}{\nu_i}$ en fonction de $\frac{N}{V}$ on verrait facilement que l'énergie des vibrations acoustiques se réduit à :

$$U_T = 3NKT.$$

Examinons maintenant comment se comporte le second terme de l'énergie ; en introduisant de nouvelles températures caractéristiques définies par la relation :

$$\theta_i = \frac{h}{K} \nu_i$$

Il s'écrit :

$$NK \sum_{i=1}^{i=3s-3} \left[\frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} + \frac{\theta_i}{2} \right]$$

et l'énergie totale prend la forme :

$$U_T = 3NKT + NK \sum_{i=1}^{i=3s-3} \left[\frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} + \frac{\theta_i}{2} \right]$$

on en déduit :

$$c = 3NK + NK \sum_{i=1}^{i=3s-3} \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2}.$$

Quand T est grand chaque terme de la somme tend vers 1 et la chaleur spécifique devient :

$$c = NK \left[3 + \sum_{i=1}^{3s-3} 1 \right] = 3NKs.$$

Référons-nous à la molécule gramme.

Supposons que les particules de la base contiennent exactement les éléments d'une molécule ($s = m$), c'est le cas du sel gemme, alors N est égal au nombre d'Avogadro $\mathfrak{N}$ et l'on peut écrire

$$c = 3\mathfrak{N}Km = 3Rm$$

en introduisant la constante classique R.

Supposons que la base contienne les constituants de p molé-

cules (c'est le cas de ZnO, par exemple, comme Brester l'a montré ⁽¹⁾, $p = 2$) alors $s = pm$ et $N = \frac{96}{p}$.

Nous trouvons encore $c = 3Rm$.

Comme R vaut 1,98 calories on voit que la loi de Neumann est démontrée.

Cas particulier. — Dans le cas des corps simples, le terme d'énergie qui correspond aux vibrations optiques disparaît en général et l'on trouve sans difficulté ($s = 1$)

$$c = 3R$$

C'est la loi de Dulong et Petit.

Application aux basses températures. — Des calculs simples et qui ne sont que la répétition de calculs classiques depuis les travaux de Debye, montrent, qu'aux basses températures, la chaleur spécifique est donnée par l'expression :

$$c = \frac{4\pi^4}{5} R \left(\frac{1}{\theta_1^3} + \frac{2}{\theta_2^3} \right) T^3$$

on trouve une loi en T^3 comme l'avait annoncé Debye.

QUELQUES VÉRIFICATIONS DE LA THÉORIE

Nous avons calculé la chaleur spécifique de quelques solides en utilisant nos formules et nous avons montré comment on pouvait les utiliser pour déterminer des fréquences Raman.

I) Calcul des chaleurs spécifiques de NaCl et de KCl aux basses températures. — Dans le calcul nous avons fait usage des abaques dressées par Eucken et données dans le *Handbuch der experimental Physik* ⁽²⁾. Nous avons les constantes suivantes en unités C. G. S.

	NaCl	KCl
λ	$1,29 \cdot 10^{11}$	$6,28 \cdot 10^{10}$
μ	$1,26 \cdot 10^{11}$	$6,38 \cdot 10^{10}$
ρ	2,17	1,99
W_t	$2,41 \cdot 10^5$	$1,79 \cdot 10^5$
W_l	$4,19 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^5$

⁽¹⁾ BRESTER, *Dissert.*, Utrecht, 1923-1924, p. 112.

⁽²⁾ EUCKEN, *Handbuch der experimental Physik*, 8, 1^{re} partie, p. 230.

Pour des cristaux de ce type le volume de la cellule de base est $\Delta = 2r_0^3$

Nous avons pour

$$\text{NaCl } r_0 = 2,814 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{KCl } r_0 = 3,135 \cdot 10^{-8}$$

Nous en avons déduit les températures caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{llll} \text{pour NaCl} & \theta_i = 355 & \theta_i = 204 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{pour NaCl} \\ \text{» KCl} \end{array}} \right\} \text{ degrés absolus} \\ \text{» KCl} & \theta_i = 240 & \theta_i = 138 & \end{array}$$

A la suite des travaux de Försterling ⁽¹⁾ nous avons pris comme fréquences principales

$$\text{pour NaCl, } \nu_i = 4,65 \cdot 10^{12}$$

$$\text{pour KCl, } \nu_i = 3,9 \cdot 10^{12}$$

Les températures caractéristiques correspondantes étaient respectivement 226° A. et 190° A.

Voici les résultats obtenus comparés aux valeurs expérimentales :

NaCl			KCl		
T	C _{cal.}	C _{ob.}	T	C _{cal.}	C _{ob.}
25	0.62	0.58	22.8	1.2	1.16
28	0.97	0.80	30	2.26	1.96
69	5.89	6.24	70	7.45	7.54
138	9.86	9.58	137	10.73	10.36
235	11.108	11.1	235	11.43	11.46

On voit que l'accord est satisfaisant.

II) Calcul de la fréquence Raman de la fluorine. — Nous savons qu'il existe deux fréquences principales ; l'une ν_1 est active dans l'infrarouge et correspond à des rayons restants de longueur d'onde $\lambda_M = 31,6 \mu$. D'après Försterling cette fréquence principale a la valeur $\nu_1 = 5,89 \cdot 10^{12}$ ($\lambda_0 = 51 \mu$) à laquelle correspond la température caractéristique $\theta_1 = 286^\circ$ absolus. *L'autre ν_2 est active dans l'effet Raman et nous allons nous proposer de la déterminer.*

⁽¹⁾ FÖRSTERLING, *Ann. der Phys.*, 61, 1920, p. 577.

D'après Voigt, nous avons :

$$\mu = c_{44} = 3,41 \cdot 10^{11} \text{ C.G.S.}$$

$$\lambda = c_{23} = 4,48 \cdot 10^{11} \text{ C.G.S.}$$

Le volume de la cellule de base est : $\frac{r_0^3}{4}$, nous prenons $r_0 = 5,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$ et nous obtenons :

$$\left. \begin{array}{l} W_t = 3,96 \cdot 10^5 \\ W_l = 7,2 \cdot 10^5 \end{array} \right\} \text{ CGS} \quad \begin{array}{l} \theta_t = 350^\circ \text{ A.} \\ \theta_e = 643^\circ \text{ A.} \end{array}$$

En tenant compte des deux termes acoustiques relatifs à θ_t et θ_l et du terme optique correspondant à θ_1 nous pouvons calculer une valeur approchée c'_v de la chaleur spécifique. La différence entre la chaleur spécifique observée c_v et c'_v nous permettra, au moyen des abaques d'Eucken, de déterminer la température caractéristique θ_2 correspondant à la fréquence principale ν_2 , active dans l'effet Raman. ν_2 sera alors déterminée.

Nous avons les chiffres suivants :

T	C'_v	C_v	$C_v - C'_v$	θ_2
50,3	1,513	1,60	0,087	420° Absolus
86	4,77	5,54	0,77	465° »
236	10,25	14,60	4,35	470° »

La valeur moyenne de θ_2 est : $\bar{\theta}_2 = 451^\circ$ absolus, on en déduit pour la fréquence Raman $\nu_2 = 9,2 \cdot 10^{12}$. Or, Rasetti ⁽¹⁾ a trouvé expérimentalement pour cette fréquence $\nu_2 = 322 \text{ cm}^{-1}$, soit $9,66 \cdot 10^{12}$. L'accord est satisfaisant.

C'est sur cet exemple qui montre bien la liaison des phénomènes, à première vue très différents, que nous venons d'étudier, que nous terminerons ces considérations théoriques pour passer à la description des appareils que nous avons construits pour la production de Rayons Restants et à l'exposition des résultats obtenus dans notre étude expérimentale.

⁽¹⁾ RASETTI, *Nature*, 127, 1931, p. 626.

DEUXIÈME PARTIE

Dans cette partie de notre travail nous avons étudié par la méthode des Rayons Restants diverses séries de corps à l'état solide et déterminé leurs longueurs d'onde propres. Nous avons montré, dans des cas simples, comment les résultats expérimentaux étaient en bon accord avec ceux que la théorie laissait prévoir.

Nous avons même pu, dans le cas de corps cristallisant dans un système analogue à celui du sel gemme, déterminer, à partir des résultats spectroscopiques infrarouges, certaines constantes élastiques de cristaux.

Nous avons examiné ensuite quelques solides particuliers pour lesquels il faut distinguer des modes de vibration différents de ceux signalés dans l'étude générale faite dans la première partie et nous avons exposé comment les résultats de cette étude comparés à ceux obtenus par l'effet Raman pouvaient donner des précisions sur la configuration de certains radicaux du type $X - O^3$.

Enfin, nous avons étudié quelques corps organiques de structure plus compliquée, à l'état solide ou à l'état liquide, afin d'examiner si la méthode des Rayons Restants, malgré le peu de points expérimentaux dont on dispose, permet d'obtenir des renseignements intéressants sur leurs fréquences propres et leurs modes de vibration.

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le montage expérimental se compose essentiellement de quatre parties :

- a)* Le récepteur de radiations.
- b)* Le dispositif optique.
- c)* Les cristaux utilisés pour obtenir des rayons restants.
- d)* La source de radiations.

a. — RÉCEPTEUR

Comme nous nous sommes proposés d'étudier une région située au delà de 20 microns, il est clair que les quantités d'énergie mises en jeu sont excessivement faibles malgré l'avantage que donne à ce point de vue la méthode des rayons restants.

Nous avons utilisé comme détecteur de radiations un radio-micromètre de la maison Schmidt et Haensch qui nous a semblé le récepteur le plus propre à déceler les radiations dans cette région, en raison de sa grande sensibilité et du minimum de liaisons mécaniques qu'il est nécessaire d'introduire dans son usage.

La figure donne une représentation détaillée de l'appareil, qui est essentiellement constitué par un couple thermoélectrique T lié à un système mobile C (dont les éléments doivent être rigoureusement exempts de tout magnétisme), placé dans le champ magnétique d'un aimant M en forme d'U, qui laisse entre ses pôles P un entrefer cylindrique de 20 mm. de diamètre.

Le cadre, de résistance très faible, est constitué par un seul tour de fil de cuivre émaillé de 0, 2 mm. de diamètre. Les deux extrémités de ce fil, tordues plusieurs fois ensemble, portent une soudure soigneusement noircie de bismuth-antimoine.

Cette soudure se trouve à une certaine distance (30 mm.) de la partie inférieure du cadre afin d'être soustraite à l'influence des aimants et une chambre (Ch) a pour but d'éviter les courants d'air. Au sommet du cadre, se trouve, porté par une mince tige d'aluminium A, un miroir F pour lire les rotations et tout le sys-

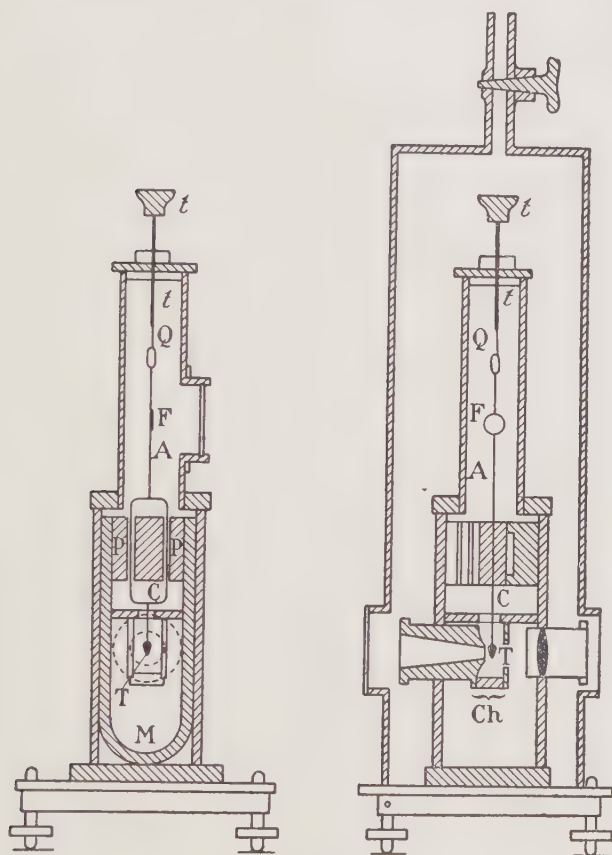


Fig. 13.

tème mobile est suspendu à un tambour *t* par un fil de faible torsion en quartz fondu *Q*.

L'échauffement de l'un des points de la soudure, dû au rayonnement infrarouge, donne naissance à une force électromotrice dans le cadre et celui-ci se met à tourner.

Les rotations sont mesurées par la méthode usuelle, au moyen du miroir plan *F*, d'une échelle éclairée et d'une longue vue.

La période du radiomicromètre est de 18 secondes.

Des vis calantes permettent le réglage à la verticale de l'ensemble de l'appareil qui se trouve dans une monture où sont ménagées trois ouvertures :

La première permet la pénétration du rayonnement infrarouge jusqu'au thermocouple : cette ouverture est pourvue d'un cône de laiton poli qui a pour but d'augmenter la sensibilité en concentrant sur la soudure, par réflexions successives, les rayons diffusés par la fenêtre en paraffine dont nous avons fait usage.

La seconde permet le réglage du faisceau lumineux, issu du séparateur de radiations, sur le couple et à cet effet est munie d'une petite loupe en verre formant fenêtre.

La troisième permet la mesure des rotations de l'équipage mobile et se trouve à la hauteur du miroir F, elle est munie d'une fenêtre en verre.

L'ensemble est lui-même à l'intérieur d'une cloche de laiton qui porte trois ouvertures placées vis-à-vis de celles de la monture.

La fenêtre de cette cloche, qui permet l'entrée du rayonnement, fut pendant la durée de nos expériences, constituée par une lame de paraffine, à faces parallèles, d'une épaisseur de 1 mm. (Paraffine de Kahlbaum, P. F. 68-70°C.). Le choix de cette substance pour l'obturateur permet, en effet, un usage commode des rayons restants au voisinage de 30 microns comme l'a montré Strong ⁽¹⁾ et sa transparence dans l'infrarouge lointain est très élevée comme cela résulte des travaux de Barnes ⁽²⁾.

Les deux autres fenêtres sont en verre.

La cloche de laiton est constituée de telle manière que ses ouvertures étant munies de fenêtres convenables, on puisse faire le vide dans son intérieur.

Dès les premiers essais, nous avons constaté que le spot avait une allure désordonnée, alors même que l'instrument reposait, soit sur un massif de maçonnerie continu qui descendait jusqu'au niveau des fondations de la Sorbonne, soit même sur une suspension de Julius que nous décrirons dans la suite.

De nombreuses observations et un changement de local nous ont permis de penser que les causes perturbatrices pouvaient être divisées en deux groupes :

⁽¹⁾ J. STRONG, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 181.

⁽²⁾ B. BARNES, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 562.

I) Les vibrations mécaniques.

II) Les faibles variations de pression ou de température qui se produisent à chaque instant.

Nous allons exposer les procédés qui nous ont permis de supprimer ces inconvénients.

Suppression des vibrations mécaniques. — Nous avons utilisé un mode de suspension décrit par Julius ⁽¹⁾. Voici les principes qu'il est nécessaire de suivre dans la construction de l'appareil pour que les vibrations mécaniques soient à peu près complètement annihilées.

1) Le système sera suspendu par trois fils de même longueur et de même diamètre, les charges étant également réparties entre eux : nous avons utilisé du câble métallique à trois brins.

2) Le centre de gravité de tout le système suspendu, appareil compris, se trouvera dans le plan horizontal que déterminent les trois points de fixation des fils sustentateurs.

3) Le point d'attache du fil de quartz du galvanomètre devra se trouver au voisinage du centre de gravité du système suspendu.

Dans la réalisation de notre montage nous avons fait supporter la suspension par un portique de 2 m. 85 de haut solidement lié au sol par du ciment.

A sa partie supérieure nous avons fixé une plaque métallique circulaire de 35 centimètres de diamètre et de 5 millimètres d'épaisseur, en trois points symétriques de laquelle nous avons choisi les points de fixation des fils de suspension (t_1 , t_2 , t_3). Dans des expériences préliminaires, nous avons placé sur chaque fil un tendeur, ce qui nous a permis de déterminer la longueur commune qui conduit au meilleur amortissement des vibrations parasites. Nous avons adopté finalement une longueur de fil de 1 m. 75.

La suspension elle-même est fixée aux extrémités des fils t_1 , t_2 , t_3 . C'est dans la construction de cette partie de l'appareil que nous avons introduit les éléments de réglage nécessaire à la réalisation des deux dernières conditions imposées. La figure en donne le schéma :

⁽¹⁾ JULIUS, *Wied. Ann.*, 86, 1895, p. 151 ; *Zeitschr. f. Instrumk.*, 18, 1897, p. 85.

LECOMTE, Thèse, Paris, 1924, p. 29.

Elle est essentiellement constituée par un disque en aluminium C_2 de 30 cm. de diamètre, par une couronne C_1 de même diamètre également en aluminium et par une pièce triangulaire en laiton C_3 , ces éléments étant réunis par trois tiges filetées de même

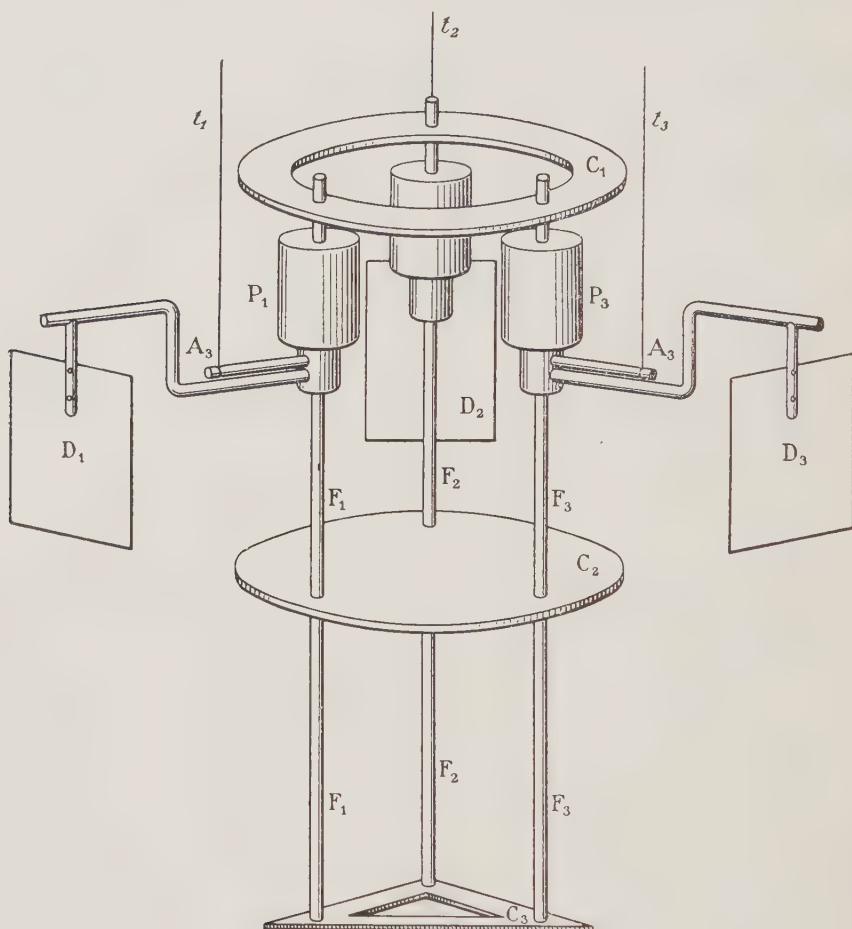


Fig. 14.

métal F_1 , F_2 , F_3 , et l'ensemble étant maintenu bien rigide par écrous et contre-écrous.

En A_1 , A_2 , A_3 , sont les points d'attache des fils t_1 , t_2 , t_3 , et le plan A_1 , A_2 , A_3 doit contenir le centre de gravité de l'ensemble du système suspendu.

Pour pouvoir modifier la position de ce centre de gravité nous avons enfilé sur les tiges filetées des masses de laiton de forme cy-

lindrique, de 5 kg. chacune, qui peuvent se déplacer le long de celles-ci.

La partie de l'appareil située au-dessous de C_2 nous avait permis de placer sur les tiges, d'autres masses pour faciliter le réglage au début de ces recherches. Ces masses ont été supprimées depuis. La partie correspondante de la suspension a été cependant conservée, car sa présence augmente encore la rigidité de l'ensemble.

D_1 , D_2 , D_3 , sont des palettes métalliques qui viennent plonger dans des récipients remplis d'huile de ricin et qui servent d'amortisseurs. La hauteur des palettes a été réglée de façon que le centre de pression sur chacune d'elles se trouve dans le plan A_1 , A_2 , A_3 .

Le radiomicromètre étant placé sur C_2 nous avons obtenu une amélioration sensible de la stabilité sans toutefois pouvoir la juger suffisante pour effectuer des mesures.

C'est alors que nous nous efforçâmes de limiter l'influence des variations de température et de pression.

Suppression des perturbations dues aux variations de température et de pression. — Les variations de température se reconnaissent, d'après Hollnagel ⁽¹⁾, à ce qu'elles produisent une variation continue et lente du zéro, tandis que les variations de pression conduisent à des troubles irréguliers du zéro, ce dernier pouvant varier dans tous les sens avec une assez grande rapidité ; ces troubles sont particulièrement nets les jours de mauvais temps. Par temps calme ils deviennent imperceptibles. Le radiomicromètre ayant toutes ses fenêtres hermétiquement closes, nous l'avons enfermé, pour protéger le couple de toute variation de température, dans un cylindre d'amiante B de 3 mm. d'épaisseur lui-même entouré d'une gaine de liège rigide A de 4 cm. d'épaisseur et la face extérieure du cylindre de liège a été passée au vernis d'aluminium afin de la rendre aussi réfléchissante que possible. L'espace compris entre le cylindre d'amiante et le radiomicromètre est entièrement rempli de coton et au-dessus du récepteur se trouve également une épaisse couche de cette matière, disposée de telle façon que l'on puisse atteindre sans difficulté le tambour de torsion pour avoir un réglage facile du spot.

⁽¹⁾ HOLLNAGEL, Thèse, Berlin, 1910.

La figure précise bien ce dispositif.

De plus, l'ensemble de la cage constituée par le portique a été hermétiquement fermé par des panneaux de bois contreplaqué de 3 mm. d'épaisseur.

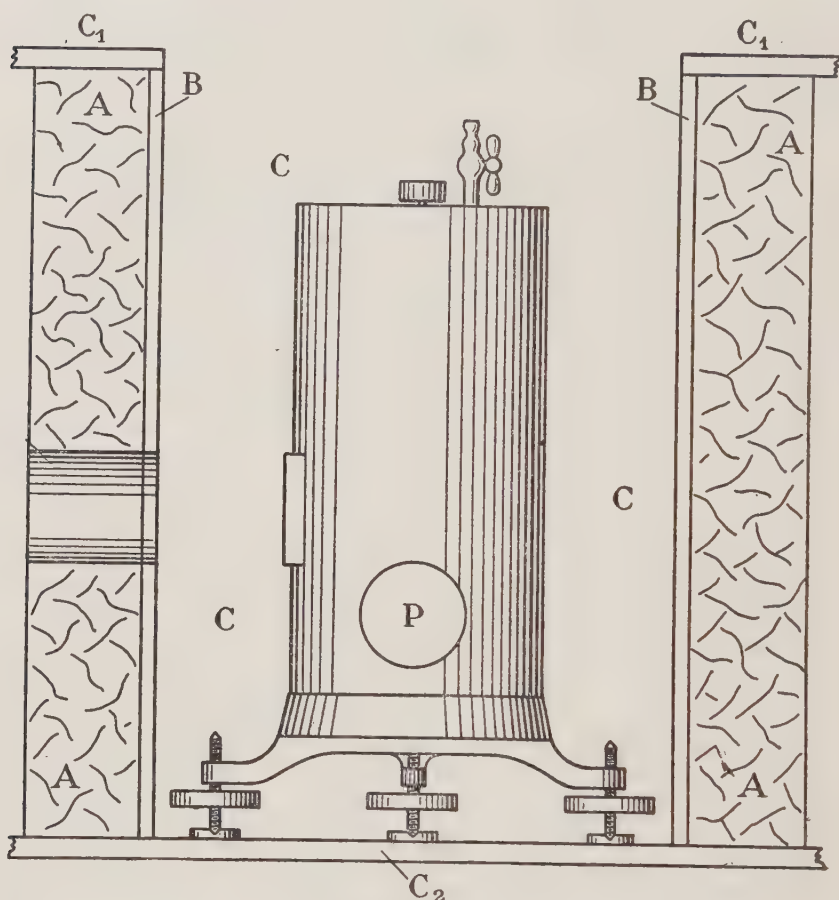


Fig. 15.

Avec ces seules précautions, par temps calme, les variations continues du zéro disparaissaient.

Restaient à supprimer les troubles dus aux variations de pression. Hollnagel ⁽¹⁾ avait obtenu de bons résultats en fermant hermétiquement la cloche (il faisait usage pour la fenêtre d'entrée du rayonnement d'une lame de quartz à faces parallèles),

⁽¹⁾ HOLLNAGEL, *loc. cit.*

et en exécutant ses mesures après avoir réalisé à l'intérieur de l'appareil un vide de l'ordre de 9 à 10 cm. de mercure.

Nous avons dès le début de nos recherches cherché à obtenir une plus grande stabilité en faisant également le vide, ce qui nous a conduit à donner à l'écran de paraffine qui obture l'appareil une épaisseur de 3 mm. pour pouvoir, sans danger de rupture, pousser le vide jusqu'à des hauteurs de 2 à 3 cm. de mercure.

Pour pouvoir maintenir le vide suffisamment longtemps il a fallu recouvrir la fenêtre de paraffine, toujours poreuse, d'une très mince couche de Zapon Laque (cette substance étant très transparente pour les radiations infrarouges ⁽¹⁾).

A la suite de très nombreux essais, il ne nous a pas semblé nécessaire de continuer à opérer dans le vide, la stabilité n'étant pas sensiblement accrue (et la sensibilité non plus) ; mais la présence de la mince couche de Zapon Laque sur la paraffine nous paraît tout à fait nécessaire : son absence conduit à de légères irrégularités du zéro.

En résumé, nous n'avons pas fait le vide, mais nous avons isolé l'atmosphère intérieure du radiomicromètre de l'air extérieur en prenant les mêmes précautions que si on avait dû le faire. D'autre part, ce dispositif nous a permis de ramener à 1 mm. l'épaisseur de la lame de paraffine, ce qui compense bien le manque d'augmentation dans la sensibilité.

Pour rendre encore moins fortes les variations de pression et de température nous avons placé l'ensemble de notre montage dans une cave ne possédant, pendant la durée d'une expérience, aucune communication avec le milieu extérieur ; l'unique sortie était munie d'une double porte calfeutrée.

La température de la pièce était constante en temps normal et voisine de 18°, mais pendant nos mesures la présence de sources très chaudes faisait varier celle-ci d'une façon continue ; nous n'avons cependant pas constaté des troubles dans la stabilité pouvant nuire à la précision des mesures, à partir du moment où, au moyen d'un ventilateur aspirateur placé au voisinage de la source, nous expulsâmes l'air chaud de la pièce.

Pour mesurer les rotations de l'équipage mobile nous avons placé à 3 m. du radiomicromètre une échelle de verre dépoli,

(1) B. BARNES, *loc. cit.*

graduée de 0 à 500 mm., et éclairée par une lampe Mazdalina de 700 watts. L'image de l'échelle donnée par le petit miroir F était examinée au moyen d'une longue-vue de fort grossissement montée sur un chariot pour faciliter les réglages.

Pour éviter l'émission de rayons calorifiques, de la lampe vers le radiomicromètre, on avait placé entre celle-ci et l'échelle un tube de verre de 6 cm. de diamètre parcouru par un courant d'eau et l'ensemble était enfermé dans une boîte close possédant une cheminée permettant à l'air chaud de s'en aller hors de la salle d'expérience.

Toutes ces précautions étant prises, nous n'avions, pendant la durée d'une mesure, sauf pour les temps de grand vent, aucune variation assez sensible du zéro pour la rendre illusoire.

En effet, dans le cas où la dérive subsiste, on peut corriger les lectures de la façon suivante :

Des observations répétées nous ont montré qu'elle était uniforme et dirigée dans le sens des déviations du spot ; si donc, d désigne sa valeur en millimètres pendant la durée T d'une mesure, et si D représente, d'autre part, l'élongation lue sur l'échelle lors d'une expérience, l'élongation vraie est : $D - d$.

Nous avons donc, avant chaque pointé, déterminé la dérive avec un chronomètre de précision et pu calculer ainsi, chaque fois qu'il était nécessaire, les valeurs exactes des déviations dues aux radiations étudiées.

La précision des mesures était de 0,1 millimètre.

b. — DISPOSITIF OPTIQUE

La figure 16 donne l'aspect général du séparateur de radiations que nous avons réalisé.

La source, sur la nature de laquelle nous reviendrons bientôt est placée en S à l'abri des courants d'air, un miroir C en donne une image F à l'entrée du spectroscopie à rayons restants. Le séparateur de radiations est constitué par quatre miroirs identiques M_1 , M_2 , M_3 et M_4 de 10 cm. d'ouverture, 16 cm. de distance focale et dorés par projection cathodique. Ces miroirs donnent de F des images successives sur des plaques de matières réfléchissantes placées en P_1 , P_2 , P_3 et P_4 , qui, comme F, sont placées sur les

cercles ayant pour centre le foyer de chacun des miroirs et pour rayon la distance focale de chacun d'eux, comme le montre la figure 17 relative au miroir M_2 .

En opérant ainsi, sur P_1 , P_2 , P_3 et P_4 se forment des images

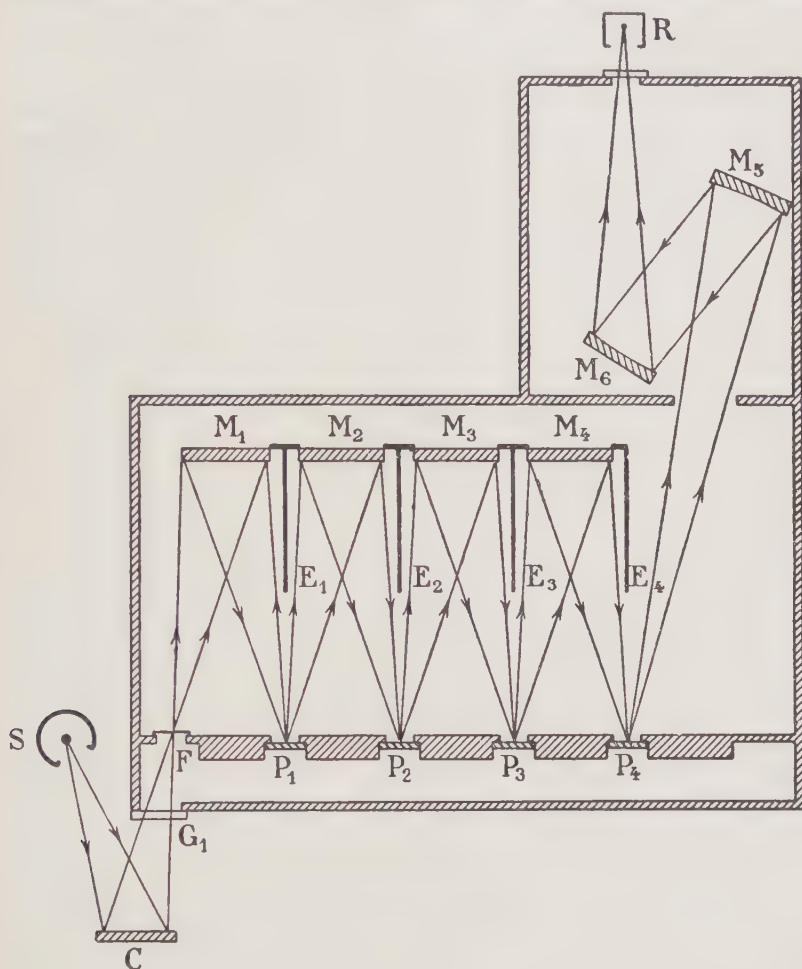


Fig. 16.

égales à F ; l'astigmatisme est en grande partie éliminé et d'autant mieux que les rayons lumineux sont à peu près centraux.

M_5 et M_6 sont des miroirs sphériques qui permettent de concentrer le rayonnement sur le couple thermoélectrique du radio-micromètre.

E_1 , E_2 , E_3 et E_4 sont des écrans qui interdisent toutes erreurs dans les mesures par rayonnement diffus.

Ce dispositif nous a été suggéré par les travaux de J. Strong ⁽¹⁾ et il présente l'avantage de ne demander que des surfaces assez petites aux cristaux à utiliser.

Comme nous l'avons déjà indiqué, la fenêtre permettant l'entrée du rayonnement jusqu'au couple est constituée par une lame de paraffine de 1 mm. d'épaisseur. Barnes ⁽²⁾ a montré l'intérêt que présente cette substance comme écran dans l'infrarouge lointain : elle ne laisse en effet passer aucun rayonnement de longueur

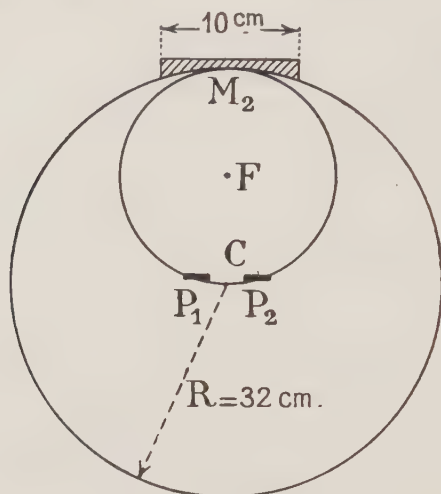


Fig. 17.

d'onde inférieur à 10 microns, et ne transmet qu'une très faible partie des rayonnements de longueurs d'onde comprises entre 10 et 20 microns.

Au-dessus de 20 microns une telle épaisseur transmet au moins 50 % du rayonnement incident et ce rapport croît avec la longueur d'onde. Un autre intérêt de l'usage d'une telle fenêtre est de rendre impossible toute erreur dans les mesures due à un rayonnement parasite de faible longueur d'onde.

A l'entrée de l'appareil, devant la fenêtre où vient se former l'image F, est installé un dispositif à glissière permettant de placer sur le trajet des rayons, soit un obturateur, soit les substances dont on veut étudier la transmission.

⁽¹⁾ J. STRONG, *loc. cit.*

⁽²⁾ B. BARNES, *loc. cit.*

La plaque P_4 est placée également sur une glissière ce qui permet de la remplacer automatiquement, quand besoin est, par des substances dont on veut étudier le pouvoir réflecteur.

L'ensemble de l'appareil est placé dans une boîte à doubles parois en bois contreplaqué entre lesquelles a été placé du coton.

Les faces extérieures de ces parois ont été recouvertes par des plaques de fer blanc, aussi polies que possible, afin de réfléchir les rayonnements parasites incidents le cas échéant.

Toutes les ouvertures qui permettraient à l'atmosphère intérieure de l'appareil de communiquer avec l'air extérieur sont closes par des fenêtres en Vernis Zapon et l'on peut ainsi changer les miroirs P_1 , P_2 , P_3 et P_4 sans la troubler. Elle est de plus desséchée par de l'anhydride phosphorique et du chlorure de calcium.

c. — CRISTAUX UTILISÉS POUR LA PRODUCTION DES RAYONS RESTANTS

Pour déterminer les plaques cristallines qui nous ont permis de produire des rayons restants, nous avons été guidés par les renseignements précis qui se trouvent dans l'ouvrage de M. Lecomte ⁽¹⁾ et dans celui de Schaefer et Matossi ⁽²⁾.

Beaucoup de substances possèdent la réflexion métallique, mais il n'en existe qu'un petit nombre qui peut être utilisé pour la production des rayons restants. Ainsi pour certains corps on constate que le maximum de réflexion se compose d'une série de maxima partiels dont l'existence dépend de l'état de polarisation des rayons incidents. Des procédés d'emploi ont été indiqués par Czerny ⁽³⁾, mais, pour ne pas compliquer le dispositif expérimental et ne pas réduire à une valeur trop faible l'énergie du rayonnement restant, ces substances ont été éliminées.

Pour être facilement utilisables, les maxima de réflexion des corps cristallins uniaxes doivent être à peu près les mêmes pour les rayons ordinaires et extraordinaires et avec les corps biaxes pour les trois directions principales.

En raison de la faiblesse de leur pouvoir réflecteur, nous avons

⁽¹⁾ J. LECOMTE, *Le Spectre Infrarouge*, Presses Universitaires, 1928.

⁽²⁾ Cl. SCHAEFER et F. MARTOSI, *Das Ultrarote Spektrum*, Berlin, 1930.

⁽³⁾ CZERNY, *Zeitschr. f. Phys.*, 16, 1923, p. 231 ; *Dissert., Berlin*, 1921.

employé, le moins possible, des plaques obtenues par fusion ou constituées par des cristaux pulvérisés et comprimés, bien que Barnes ⁽¹⁾ ait montré que ces surfaces soient encore susceptibles de produire des rayons restants.

C'est pour la même raison que nous n'avons pas multiplié le nombre de nos jeux de plaques en utilisant des cristaux mixtes, bien que Krüger, Reinkober et Koch-Holm ⁽²⁾ aient montré que la réflexion sur de tels cristaux pouvait permettre d'obtenir des rayons restants : la longueur d'onde de ces rayons étant une fonction linéaire des masses des constituants mélangés.

Nous avons aussi essayé de réaliser des plaques en déposant la matière sur un support par vaporisation dans le vide. Nous verrons plus loin que le pouvoir réflecteur de tels miroirs est faible et nous avons dû les abandonner.

Finalement, nous avons utilisé, le plus souvent, des cristaux naturels et nous allons, en les énumérant, donner des précisions sur leur mode d'emploi, précisions nécessaires, car il est bien connu que les écrans que l'on est amené à placer sur le trajet de ces rayons pour les obtenir dans de bonnes conditions d'homogénéité, déplacent parfois le maximum de la courbe d'énergie réfléchie. C'est là où il faut voir la cause des divergences entre les longueurs d'onde des rayons restants que l'on remarque parfois dans les ouvrages ⁽³⁾.

NATURE DES RAYONS RESTANTS UTILISÉS

Nous nous sommes proposé d'étudier seulement la région du spectre infrarouge située entre 20 et 94 microns, au delà de cette longueur d'onde, le nombre de cristaux dont on peut disposer pour produire des rayons restants étant trop faible.

Nous allons indiquer les cristaux dont nous avons fait usage et en précisant la nature des filtres qu'exige leur emploi, indiquer la longueur d'onde du rayonnement restant qui leur correspond.

1) Le quartz. — Le quartz présente trois bandes très fortes de réflexion sélective ; l'une aux environs de 9 microns, une autre

⁽¹⁾ BARNES, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 32.

⁽²⁾ KRÜGER, REINKOBER et KOCH-HOLM, *Ann. d. Phys.*, 85, 1928, p. 110.

⁽³⁾ LECOMTE, *Le Spectre Infrarouge*, p. 125.

aux environs de 21 microns et une dernière, moins intense, vers 27 microns, et appartenant au rayon ordinaire.

L'écran de paraffine de 1 mm., qui clôt le radiomicromètre, ne transmet qu'une très faible partie de l'énergie correspondant à la bande de 9 microns. Nous avons ajouté un filtre de 2 mm. de paraffine Kahlbaum. (P. F. : 68-70°C.), Strong ⁽¹⁾ a montré en effet que cette bande était alors complètement supprimée après un nombre suffisant de réflexions.

Nous avons d'autre part supprimé l'effet dû à la bande de 27 microns en utilisant un écran de KCl de 1 cm. d'épaisseur, au lieu de 2,5 mm. de AgCl, ainsi que le faisaient Rubens et Nichols ⁽²⁾.

Nous avons utilisé trois plaques de quartz taillées parallèlement à l'axe et nous avons vérifié la suppression complète du rayonnement de courte longueur d'onde en plaçant sur le trajet des rayons une lame de 5 mm. de sel gemme qui absorbe toute l'énergie correspondant à des longueurs d'onde supérieures à 20 microns ⁽³⁾.

Nous avons constaté que l'énergie parasite n'entraîne pas dans le rayonnement restant dans une proportion qui rende les mesures imprécises et nous verrons plus loin, après avoir choisi une source de rayonnement, l'ordre de grandeur des impuretés.

Nous avons adopté, avec Strong, Rubens et Nichols qui l'ont mesurée avec précision, une longueur d'onde de 20,75 microns pour les rayons restants du quartz ainsi obtenus ⁽⁴⁾.

II) **Fluorine.** — La fluorine a été longtemps considérée comme donnant par réflexion sélective un rayonnement de longueur d'onde moyenne 24,4 microns, comme Coblentz l'avait admis lors de l'étalonnage du spectromètre à réseau dont il fit usage dans ses recherches ⁽⁵⁾. D'autre part, E. Bauer ⁽⁶⁾ donne une longueur d'onde moyenne de 25,5 microns à la suite des travaux de Rubens et Nichols ⁽⁷⁾.

(1) STRONG, *Phy. Rev.*, 38, 1931, p. 181.

(2) RUBENS et NICHOLS, *Wied. Ann.*, 60, 1897, p. 418.

(3) LECOMTE, *Le Spectre Infrarouge*, p. 175.

(4) SCHAEFER et MATOSI, *loc. cit.*, p. 315.

(5) COBLENTZ, *Supp. Invest. of infrared Spectra*, V, p. 27.

(6) BAUER, Thèse, Paris, 1912, p. 136.

(7) RUBENS et NICHOLS, *Wied. Ann.*, 60, 1897, p. 418 ; 29, 1899, p. 176.

Des recherches plus poussées effectuées par Rubens et Aschkinass ⁽¹⁾ ont permis de montrer qu'il existait deux maxima de réflexion, l'un situé à 20 microns, l'autre à 31,6 microns.

Des courbes très intéressantes reproduites par Schaefer et Matossi ⁽²⁾ et qui furent tracées après étude au réseau du rayonnement sélectif, montrent comment apparaissent de façon de plus en plus nette ces deux maxima à mesure que le nombre des plaques employées augmente. Il ressort de l'aspect des courbes tracées que la bande de 20 microns est de beaucoup la plus intense, tant que le nombre des réflexions est inférieur à quatre. La présence de ces deux maxima a été montrée plus récemment encore par B. Barnes ⁽³⁾.

A partir de ces deux maxima on a cherché à obtenir deux rayonnements homogènes ⁽⁴⁾.

a) En employant un écran de 5 mm. de KCl on obtient un rayonnement de longueur d'onde 23 microns, l'énergie correspondant à des longueurs d'onde supérieures à 25 microns ayant ainsi été éliminée.

b) En utilisant un premier écran de 0,4 mm. de quartz perpendiculaire et un second de bromure de potassium d'épaisseur 1,2 mm. on fait disparaître le rayonnement correspondant au maximum de courte longueur d'onde et l'on obtient un rayonnement homogène de 33 microns.

Le rayonnement de très courte longueur d'onde a, dans les deux cas, été éliminé par la paraffine, comme nous l'avons constaté par l'interposition d'un écran de 1 cm. de NaCl.

Le maximum qui doit être identifié avec celui trouvé par la théorie mathématique de Born est celui de 31,6 microns ⁽⁵⁾.

Le spath fluor présente l'intérêt supplémentaire de nous permettre de réaliser, par combinaison avec d'autres substances, comme nous le verrons plus loin, deux autres rayonnements sélectifs de longueurs d'onde bien déterminées.

⁽¹⁾ RUBENS et ASCHKINASS, *Wied. Ann.*, 65, 1898, p. 24. RUBENS, *Le Spectre Infrarouge*, *Rapp. Cong. Phys.*, 2, 1900, p. 159.

⁽²⁾ SCHAEFER et MATOSSİ, *loc. cit.*, p. 65.

⁽³⁾ B. BARNES, *Phy. Rev.*, 39, 1932, p. 562.

⁽⁴⁾ RUBENS et NICHOLS, *Wied. Ann.*, 60, 1897, p. 418 ; RUBENS, *Wied. Ann.*, 69, 1899, p. 576 ; RUBENS, *Berl. Ber.*, 1919, p. 198.

⁽⁵⁾ M. BORN, *Atomtheorie des Festen Zustandes*, p. 629.

III) **Calcite.** — La calcite a été étudiée par Aschkinass ⁽¹⁾. Elle possède un maximum de réflexion très marqué à 29,4 microns et un autre moins intense aux environs de 100 microns. En employant quatre réflexions sur du marbre blanc, cet auteur a montré que l'on pouvait avoir un rayonnement homogène de longueur d'onde 29,4 microns, l'énergie correspondant au maximum de grande longueur d'onde ayant complètement disparu comme on le voit en interposant sur le trajet des rayons un écran de 0,4 mm. de quartz perpendiculaire [qui absorbe toute l'énergie correspondant à des longueurs d'onde allant jusqu'à 30 microns].

IV) **L'aragonite.** — L'aragonite se distingue de la calcite seulement par son système cristallographique, la première étant orthorhombique biaxe, la deuxième rhomboédrique uniaxe.

Les maxima de l'aragonite vont donc différer pour les directions des trois axes ; pour les axes a et b les maxima correspondent à la même longueur d'onde 36,5 microns, pour l'axe c , la longueur d'onde de réflexion sélective est de 34 microns. De toute façon ces maxima sont peu aigus et ne peuvent servir sans interposition d'écrans.

En employant un écran de 0,4 mm. de quartz perpendiculaire, on obtient, comme l'a montré Liebisch ⁽²⁾, un rayonnement de 39 microns, les plaques étant taillées perpendiculairement à l'axe a . On ne peut employer un écran de paraffine seul, car, comme l'a montré B. Barnes ⁽³⁾ qui obturait son radiomicromètre par une fenêtre de 2 millimètres de cette substance, il subsiste un rayonnement assez intense vers 18 microns qui trouble les mesures.

Nous avons utilisé trois plaques d'aragonite, taillées perpendiculairement à l'axe a , et le rayonnement était purifié par le filtre de quartz préconisé par Liebisch.

Dans ce cas, des mesures plus précises montrent que le maximum est double et Czerny ⁽⁴⁾ attribue ce phénomène à la vapeur d'eau ; les courbes, tracées par Barnes, relatives à la transmission par une lame de quartz perpendiculaire de 0,1 mm. nous conduisent à

⁽¹⁾ ASCHKINASS, *Ann. d. Phys.*, 1, 1900, p. 42.

⁽²⁾ LIEBISCH, *Berl. Ber.*, 1919, p. 198.

⁽³⁾ B. BARNES, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 562.

⁽⁴⁾ CZERNY, *Zeitschr. f. Phys.*, 16, 1923, p. 321.

penser que cette décomposition peut être due à la nature de l'écran interposé.

V) **Fluorine et Calcite.** — En employant deux plaques de fluorine et deux plaques de calcite taillées parallèlement à l'axe et en plaçant un écran de 3 millimètres de KBr, on obtient un rayonnement homogène de 27,3 microns comme l'a montré Liebisch ⁽¹⁾. Le rayonnement devrait, selon cet auteur, être polarisé, nous ne l'avons pas fait, en suivant l'exemple de Strong ⁽²⁾, car la longueur d'onde ne saurait être fortement changée. En suivant les conseils de Laski ⁽³⁾ nous avons employé deux lames de fluorine et seulement une lame de calcite parallèle et admis une longueur d'onde de 27,3 microns.

VI) **Fluorine et Aragonite.** — Barnes a montré ⁽⁴⁾ qu'avec un écran de 2 millimètres de paraffine, une réflexion sur la fluorine et une réflexion sur l'aragonite donnaient un rayonnement intense et relativement homogène de 32 microns, sans aucune impureté du côté des courtes longueurs d'onde, mais il n'a pas précisé l'orientation des surfaces réfléchissantes par rapport aux axes et nous n'avons pas fait usage des rayons obtenus de cette façon.

VII) **Blende.** — Le blende présente un maximum de réflexion pour une longueur d'onde de 30,9 microns, comme l'a montré Liebisch ⁽⁵⁾. Nous avons utilisé un filtre de 2 millimètres de paraffine (Kahlbaum, P. F. : 68-70°C.) pour éliminer les rayonnements de courtes longueurs d'onde qui pouvaient subsister, et nous pouvons remarquer en passant que cette longueur d'onde de 30,9 microns est en bon accord avec celle trouvée par Born et Borman ⁽⁶⁾ dans leur théorie mathématique.

VIII) **Strontianite et Withérite.** — Ces deux substances ont été étudiées par Nichols et Day ⁽⁷⁾ qui ont placé sur le trajet des

(1) LIEBISCH, *Berl. Ber.*, 1919, p. 876.

(2) STRONG, *loc. cit.*

(3) LASKI, *Zeitschr. f. Kristallograph.*, 65, 1927, p. 607.

(4) BARNES, *loc. cit.*

(5) LIEBISCH, *Berl. Ber.*, 1919, p. 876.

(6) BORN et BORMAN, *Ann. der Phys.*, 62, 1920, p. 87.

(7) NICHOLS et DAY, *Phys. Rev.*, 27, 1908, p. 225 ; 26, 1908, p. 526.

rayons une lame de quartz perpendiculaire de 0,4 millimètres d'épaisseur.

Les rayons restants obtenus ont respectivement pour longueur d'onde 43,2 et 46,5 microns.

IX) Sel gemme. — Le sel gemme représente l'un des corps les plus étudiés ainsi que les dérivés halogénés du potassium ⁽¹⁾. En utilisant un écran de 2 millimètres de quartz perpendiculaire, on montre que l'on a un rayonnement homogène de longueur d'onde 52 microns, en bon accord avec la théorie de Born.

Une étude approfondie montre l'existence d'une structure fine et une explication en a été fournie par Born et Blackmann ⁽²⁾, comme nous l'avons indiqué dans la première partie.

Ainsi qu'il résulte de courbes tracées par Barnes ⁽³⁾, il semble que l'on puisse employer un écran de quartz perpendiculaire de 0,4 mm. d'épaisseur, sans altérer sensiblement la longueur d'onde du rayonnement restant.

X) Bromure d'ammonium. — Rubens et Wartenberg ⁽⁴⁾ ont étudié les rayons restants du bromure d'ammonium et, en plaçant sur le trajet des rayons un filtre de quartz perpendiculaire de 2 millimètres d'épaisseur, ils ont obtenu un rayonnement de longueur d'onde 58 microns.

XI) Chlorure de potassium. — Comme l'ont montré Rubens, Aschkinass et Hollnagel ⁽⁵⁾, et comme Born l'a retrouvé par le calcul, le chlorure de potassium permet d'obtenir des rayons restants de longueur d'onde 63 microns. En utilisant un écran de quartz perpendiculaire de 2 millimètres d'épaisseur on obtient un rayonnement homogène.

XII) Bromure et iodure de potassium. — Le bromure et l'iodure de potassium permettent d'obtenir des rayonnements de lon-

⁽¹⁾ RUBENS, *Berl. Ber.*, 1913, p. 513, 1915, p. 4 ; RUBENS et ASCHKINASS, *Wied. Ann.*, 65, 1898, p. 241 ; RUBENS et HOLLNAGEL, *Berl. Ber.*, 1910, p. 26 ; NICHOLS et DAY, *Phys. Rev.*, 27, 1908, p. 225 ; HOLLNAGEL, *Thèse*, Berlin, 1910 ; BARNES, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 562.

⁽²⁾ BORN et BLACKMANN, *Zeitsch. f. Phys.*, 82, 1933, p. 551.

⁽³⁾ BARNES, *loc. cit.*

⁽⁴⁾ RUBENS et WARTENBERG, *Berl. Ber.*, 1914, p. 69.

⁽⁵⁾ RUBENS, *Berl. Ber.*, 1913, p. 513 ; 1915, p. 4 ; RUBENS et ASCHKINASS, *Wied. Ann.*, 65, 1908, p. 241 ; HOLLNAGEL, *Thèse*, Berlin, 1910.

guez d'onde égales respectivement à 83 et 94 microns ⁽¹⁾. Pour le premier, on utilise encore comme filtre une lame de quartz perpendiculaire de 2 millimètres d'épaisseur, pour le second une lame de quartz perpendiculaire de 0,8 mm. seulement. Nous n'avons pas utilisé des cristaux uniques, mais des plaques obtenues par fusion, ces plaques possédant encore la propriété de réflexion sélective comme Barnes l'a montré ⁽²⁾.

Les plaques qui constituent les jeux de miroirs furent dans la plupart des cas recouvertes d'une couche de vernis Zapon afin de les protéger contre les actions hygroscopiques de l'atmosphère.

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES RAYONS RESTANTS UTILISÉS

Nombre de réflexions	Cristal	Filtres	Energie en cm. de déviation (échelle à 3 m.)	Longueur d'onde (en microns)
		Dans tous les cas 1 mm. de Paraffine	Source Bec Auer	
3	Quartz (II)	{ 1 cm. KCl 2 mm. Paraffine	4,53	20,75
3	Fluorine	5 mm. KCl	3,18	23
2 } 1 }	Fluorine	3 mm. KBr	10	27,3
	Calcite			
3	Marbre	rien	7,6	29,4
3	Blende	2 mm. Paraffine	5	30,9
3	Fluorine	{ 0,4 mm. SiO ² 1,2 mm. KBr	0,95	33
3	Aragonite (I)	0,4 mm. SiO ²	1,11	39
3	Strontianite	»	1,08	43,2
3	Withérite (I)	»	0,95	46,5
3	NaCl	»	2,5	52
3	NH ⁴ Br	2 mm. SiO ²	0,70	58
3	KCl	»	1	63
3	KBr	»	1	83
3	KI	0,8 mm. SiO ²	0,90	94

⁽¹⁾ H. RUBENS et H. WARTENBERG, *Berl. Ber.*, 1914, p. 89.
H. RUBENS, *Berl. Ber.*, 1913, p. 512.

⁽²⁾ B. BARNES, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 32.

Le tableau ci-dessus résume les considérations qui précèdent et indique l'ordre de grandeur des déviations obtenues, pour une échelle placée à 3 mètres du récepteur, en utilisant comme source un bec Auer, dont nous justifierons l'emploi au paragraphe suivant.

d. — LA SOURCE DE RADIATIONS

Dans les premiers temps de ce travail, nous avons utilisé comme source un bec Auer, mais ce dernier présentait une très légère instabilité par suite du peu de régularité dans le régime du gaz qui nous servait à l'alimenter. D'autre part, cette source de radiations devait être maintenue à l'abri des courants d'air et perdait beaucoup de son pouvoir émissif dans l'infrarouge avec le temps.

Nous avons alors, après l'avoir alimentée avec du gaz sous pression (ce qui augmentait légèrement les déviations, mais nécessitait l'usage d'un compresseur), cherché à utiliser comme source, une résistance Globar.

Strong ⁽¹⁾ s'était déjà servi de cette source qui présente sur le bec Auer l'avantage d'une très grande stabilité.

La résistance Globar est constituée par une baguette de carbure de silicium mélangé à de la terre, et dont les extrémités, par une composition spéciale, sont rendues très conductrices ce qui permet d'y rendre la température moins élevée que dans le reste de la baguette.

La baguette dont nous nous sommes servi avait environ 1 centimètre de diamètre et une longueur de 20 centimètres ; on l'alimentait normalement sous une tension alternative de 40 volts et une intensité de 30 ampères. La résistance devait être maintenue à l'abri de toute atmosphère corrosive ainsi que de la vapeur d'eau et de l'hydrogène qui attaquent les matières dont elle est constituée.

La baguette était maintenue par des tubes terminaux en acier qui permettaient l'arrivée du courant et dans lesquels on avait ménagé des circulations d'eau, ce qui refroidissait les extrémités, en même temps que la fixation sur un support était facilitée. Un manchon en amiante de 1 centimètre d'épaisseur, dans lequel était

(¹) STRONG, *loc. cit.*

STRONG, *The Rev. of Scient. Inst.*, 3, 1932, p. 810.

ménagée une ouverture permettant au rayonnement de s'échapper vers le dispositif optique, entourait la résistance.

Les déviations obtenues avec cette source étaient légèrement supérieures à celles obtenues avec le bec Auer, mais l'échauffement réalisé devenait élevé et l'émission dans l'infrarouge proche considérable, les fenêtres d'entrée du séparateur de radiations se trouvaient plongées dans une atmosphère relativement chaude et, par suite, portées à une température assez différente de celle du couple thermoélectrique. Ces circonstances conduisaient à une instabilité du zéro et à une dérive qui pouvait être gênante.

Pour éliminer ces causes d'erreur nous avons tout d'abord cherché à refroidir les fenêtres du séparateur de radiations au moyen d'un courant d'air comprimé, préalablement desséché et refroidi, d'autre part, nous avons installé une canalisation munie d'un ventilateur aspirateur qui permettait de refouler dans une autre pièce les gaz chauds produits au voisinage de la source.

En opérant ainsi la température ne variait pas sensiblement dans notre local et la dérive était très diminuée.

Deux inconvénients importants se présentèrent alors qui nous firent revenir à l'usage d'un bec Auer : le premier était un échauffement considérable des substances à étudier, échauffement qui conduisait parfois à une déformation des supports utilisés.

Le second était que la pureté des radiations obtenues avec cette source devenait inférieure à celle observée lors de l'usage d'un bec Auer.

Ces impuretés provenaient de rayonnements parasites de courtes longueurs d'onde, l'émission du Globar dans le proche infrarouge étant élevée.

Par interposition d'écrans de 1 centimètre d'épaisseur de sel gemme ou de chlorure de potassium, nous avons pu déterminer pour chaque rayonnement restant le pourcentage d'impuretés du aux radiations de longueur d'onde inférieures à 20 ou 30 microns.

Le tableau suivant donne le pourcentage de ces impuretés quand on utilise, soit une résistance Globar, soit un bec Auer, et cela pour des longueurs d'onde allant jusqu'à 63 μ .

Pour des longueurs d'onde supérieures à 63 microns, pour l'une ou l'autre source, les impuretés entraient toujours dans une proportion inférieure à 2 %.

Le tableau montre bien, avec le dispositif optique que nous avons réalisé, la nécessité d'employer comme source le bec Auer.

Longueur d'onde (en microns) des Rayons Restants	Impuretés en %	
	Auer	Globar
20.75	3	2
23	0.25	2
27.3	0.2	3.7
29.4	0.9	3.05
30.9	0.8	3.6
33	4.7	13
39	1.4	7.5
43.2	2.1	4
46.5	1.9	3
52	1.1	1.7
63	0.1	4

Nous aurions pu chercher, en utilisant les travaux de Pfund ⁽¹⁾, à augmenter son pouvoir émissif, mais les procédés indiqués par cet auteur étaient d'un emploi délicat pour l'étude de la région que nous nous étions proposé d'explorer, et nous ne nous y sommes pas arrêté.

Nous avons simplement mis tous nos efforts à stabiliser le bec et à le protéger des courants d'air. Pour cela nous l'avons enfermé dans un cylindre métallique calorifugé dont l'ouverture permettant la sortie du rayonnement était close par une fenêtre en Vernis Zapon et, d'autre part, nous avons conservé le ventilateur aspirateur destiné à expulser de notre local les gaz chauds.

⁽¹⁾ PFUND, *Journ. of Opt. Soc. of America*, 26, 1936, p. 439.

CHAPITRE II

PROCÉDÉS D'EXPÉRIMENTATION

Nous nous sommes proposé d'étudier le pouvoir réflecteur et la transmission de quelques séries de corps solides afin de déterminer leurs fréquences propres de vibration ; dans l'étude de l'absorption, nous avons souvent utilisé des composés à l'état pulvérisé, il nous a donc été nécessaire de choisir un support pour ces poudres.

Comme divers auteurs l'ont fait ⁽¹⁾, nous aurions pu déposer les substances à étudier par évaporation, soit dans le vide, soit à la pression atmosphérique, sur une membrane de Vernis Zapon qui transmet la lumière sans absorption notable dans tout le domaine de notre étude.

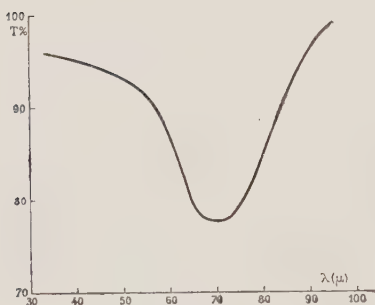


Fig. 18.

A titre d'exemple, la courbe ci-contre donne la transmission d'une telle membrane sur laquelle a été déposé par évapo-

ration dans le vide du chlorure de potassium.

On voit très nettement apparaître un minimum de transmission vers 70 microns, longueur d'onde qui est bien de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde propre envisagée par Försterling.

A ce sujet, il est intéressant de signaler que, comme Strong, nous ne constatons pas, de part et d'autre de la zone de réflexion métallique, deux maxima d'absorption comme Hirsekorn l'avait signalé.

Malgré l'avantage que présente ce support de posséder un haut degré de transparence dans la région que nous étudions, nous avons

⁽¹⁾ J. STRONG, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1818.

H. G. HIRSEKORN, *Ann. d. Physik*, 6, 1930, p. 985.

préférentiellement utiliser des supports plus rigides. A cet effet, nous avons étudié la transmission de deux échantillons de chlorure de potassium et d'iodure de potassium en cristaux uniques.

L'échantillon de bromure de potassium, taillé en lame à faces parallèles, avait une épaisseur de 4,08 mm. La courbe jointe indique une transmission encore importante pour 35 microns.

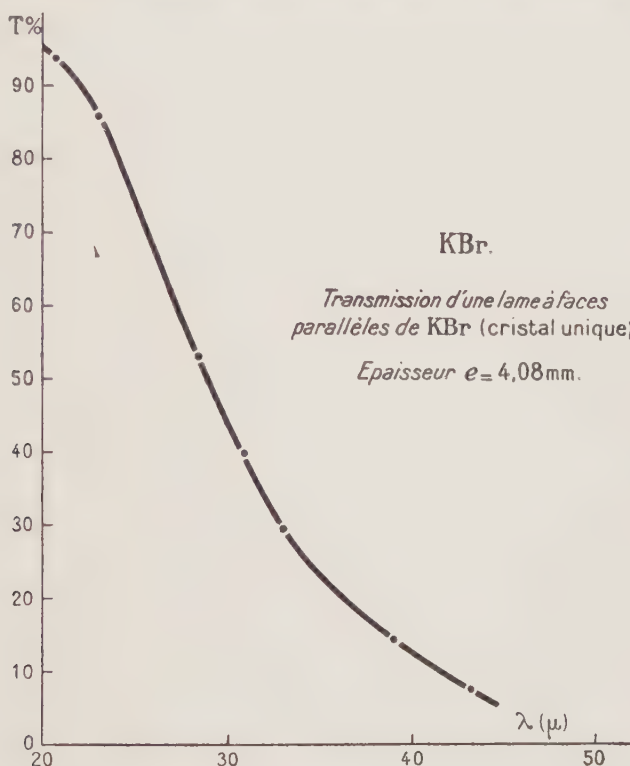


Fig. 19.

L'échantillon d'iodure de potassium avait une épaisseur de 5 millimètres, mais ses dimensions étaient très petites, ce qui nous a conduit, dans nos mesures, à n'utiliser qu'une très faible partie de l'énergie dont nous pouvions disposer : les elongations demeurèrent faibles ce qui nuisit à la précision.

Nous avons trouvé pour 40 microns une transmission de l'ordre de 20 %.

Les travaux de Strong ⁽¹⁾ indiquent pour ce cristal, sous une

(1) J. STRONG, *loc. cit.*

épaisseur de 0,83 mm., une transmission de 50 % à 40 microns et de 16 % à 50 microns. Nous ne pouvons donc nous servir de ce support au delà de 40 microns. Pour continuer l'étude du spectre, nous aurions pu alors utiliser le quartz qui, sous une très faible épaisseur, est transparent dans l'infrarouge lointain ainsi que les travaux de Barnes ⁽¹⁾ l'ont confirmé : sous une épaisseur de 1,03 mm. (pour une taille parallèle à l'axe) la transmission est de 40 % à 50 microns et croît avec la longueur d'onde.

L'emploi conjugué de supports en quartz et en bromure ou iodure de potassium nous aurait obligé de changer de support au cours d'une mesure et d'autre part laissait subsister une région allant de 40 à 50 microns difficile à explorer, nous avons donc cherché d'autres substances qui soient transparentes dans toute la région 20-100 microns et nous avons adopté la paraffine.

Cette substance avait été étudiée par Rubens et ses collaborateurs ⁽²⁾ et on savait que, si dans l'infrarouge ayant des longueurs d'onde de quelques microns elle reste opaque, elle devient transparente aux grandes longueurs d'onde. Nichols et Tear ⁽³⁾ avaient même pu confectionner des lentilles de cette matière, lors de leurs études sur la jonction de l'Infrarouge et du Hertzien.

Plus récemment, Barnes ⁽⁴⁾ avait étudié, au moyen d'un réseau, des filtres de paraffine d'épaisseurs et de températures de fusion diverses et il ressort en particulier des courbes qu'il a tracées, que la transparence croît avec la température de fusion.

Nous avons cru nécessaire de reprendre ces mesures en utilisant des paraffines de provenances différentes; la figure 20 donne la transmission de trois lames de paraffine de 1 millimètre d'épaisseur.

La courbe I est relative à de la paraffine de Kahlbaum de point de fusion 68-70°C.

La courbe II est relative à de la paraffine pour histologie de la Maison Prolabo de point de fusion 70-72°C.

(1) B. BARNES, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 562.

H. RUBENS et R. W. WOOD, *Berl. Ber.*, 1910, p. 1122

H. RUBENS et HOLLNAGEL, *Berl. Ber.*, 1910, p. 26.

H. RUBENS et H. WARTENBERG, *Berl. Ber.*, 1914, p. 169.

(2) H. RUBENS et G. HERTZ, *Berl. Ber.*, 1912, p. 256.

(3) E. F. NICHOLS et J. O. TEAR, *Phys. Rev.*, 21, 1923, p. 587 ; *Proc. Nat. Acad. of Sc.*, 9, 1923, p. 211 ; *Astro phys. J.*, 61, 1925, p. 17.

(4) B. BARNES, *loc. cit.*

La courbe III est relative à de la paraffine ordinaire du commerce.

L'aspect de ces courbes justifie bien le choix que nous avons fait de prendre comme supports des plaques de paraffine de Kahlbaum, cette dernière ayant une transmission à peu près constante entre 25 et 70 microns. Elles furent travaillées de façon à avoir des faces parallèles et leur épaisseur était de l'ordre du millimètre.

La figure 21 donne la transmission d'une paraffine de point de fusion 60-62°C., sous une épaisseur de 2 millimètres, obtenue par la Compagnie Française de Raffinage, paraffine qui nous a été utile dans l'étude de quelques dérivés halogénés des carbures aliphatiques.

On y trouve aussi les courbes de transmission, pour la même épaisseur, des ozokérites 17001 et 17002 de la société précédente et il apparaît sur les graphiques, que l'ozokérite peut se distinguer de la paraffine par trois bandes nettes situées à 33,2, 42,5 et 55 microns.

Ces bandes se retrouvent, d'ailleurs légèrement déplacées, dans la paraffine d'usage courant dont la transmission est représentée par la courbe III de la planche précédente.

Nous avons également étudié la transmission de quelques liquides et, après de nombreux essais, nous avons adopté des cuves en laiton dont les fenêtres étaient constituées par des plaques de paraffine et telles que leurs faces en contact avec le liquide soient recouvertes d'une couche de Vernis Zapon, suivant une variante des procédés préconisés par Strong ⁽¹⁾ dans son étude des vapeurs dans l'infrarouge lointain.

Dans les chapitres qui vont suivre nous donnerons des courbes indiquant la transmission des corps étudiés, en fonction de la longueur d'onde ; ces courbes ont été obtenues de la façon suivante :

Pour tenir compte de l'absorption du support nous avons opéré en deux temps :

Dans le premier, nous déterminons l'élongation due à l'énergie d'une radiation sans placer sur son trajet la substance à étudier, mais en lui faisant traverser un support (ou une cuve) identique à celui où dans le deuxième temps sera déposé le corps à étudier.

Dans ce dernier temps, nous déterminons pour la même radia-

(¹) J. STRONG, *Phys. Rev.*, 42, 1932, p. 267.

tion, l'élongation due à l'énergie qui subsiste après passage à travers le composé à examiner. Nous effectuons la correction de dérive indiquée plus haut, s'il y a lieu, et le rapport des deux élongations nous donne la transmission de la substance pour la longueur d'onde considérée.

Chaque valeur utilisée représente la moyenne de dix observations.

Nous ne tenons pas compte des réflexions sur les faces, car cela ne saurait déplacer les bandes d'absorption et nous donner de fausses indications sur les fréquences propres.

Nous avons également étudié le pouvoir réflecteur de quelques substances et nous avons, dans bien des cas, eu recours à des plaques de cristaux fondus. Nous avons aussi étudié le pouvoir réflecteur de poudres, agglomérées et comprimées en suivant les méthodes indiquées par Barnes (1).

Enfin, nous avons cherché, mais notre étude est encore incomplète et sera reprise plus tard, à déposer la matière à étudier sur un support de verre par vaporisation dans le vide en utilisant un dispositif réalisé au Laboratoire par M. Yeou-Ta.

Nous avons opéré sur du sulfure de zinc et nous avons obtenu, avec une quantité de matière première infime, des plaques de forme carrée de 2 centimètres de côté.

La courbe jointe donne la variation du pouvoir réflecteur d'une telle plaque en fonction de la longueur d'onde et l'on remarque bien un maximum pour 30,9 microns, comme il fallait s'y attendre.

Le pouvoir réflecteur est beaucoup plus faible qu'avec un cristal naturel, mais pour la recherche des maxima de réflexion il est encore suffisant ; d'ailleurs, par augmentation de l'épaisseur de la couche projetée on peut le faire croître.

Ce procédé demandera une étude détaillée, car il pourra sans doute permettre d'obtenir, pour la production de Rayons Restants,

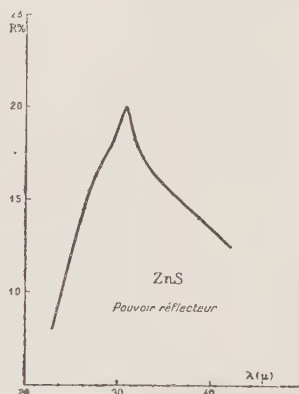


Fig. 22.

(1) B. BARNES, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 32.

des plaques de matières difficiles à se procurer en quantité notable et souvent fort onéreuses ; enfin, il sera intéressant d'examiner, s'il n'est pas possible de réaliser par ce procédé des cristaux mixtes jouissant des propriétés de réflexion sélective énoncées par Krüger Reinkober et Koch-Holm (¹).

(¹) KRÜGER, REINKOBER et KOCH-HOLM, *Ann. der. Phys.*, 85, 1928, p. 110.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE QUELQUES OXYDES DU TYPE X — O

I. — OXYDES CRISTALLISANT DANS UN SYSTÈME ANALOGUE A CELUI DU SEL GEMME

Nous savons, à la suite des travaux de Brester et de Born, que nous devons trouver une bande d'absorption dans l'infrarouge lointain, correspondant à la vibration du réseau partiel constitué par les ions oxygène, par rapport au réseau formé par les ions de l'autre type, ces réseaux étant considérés comme rigides.

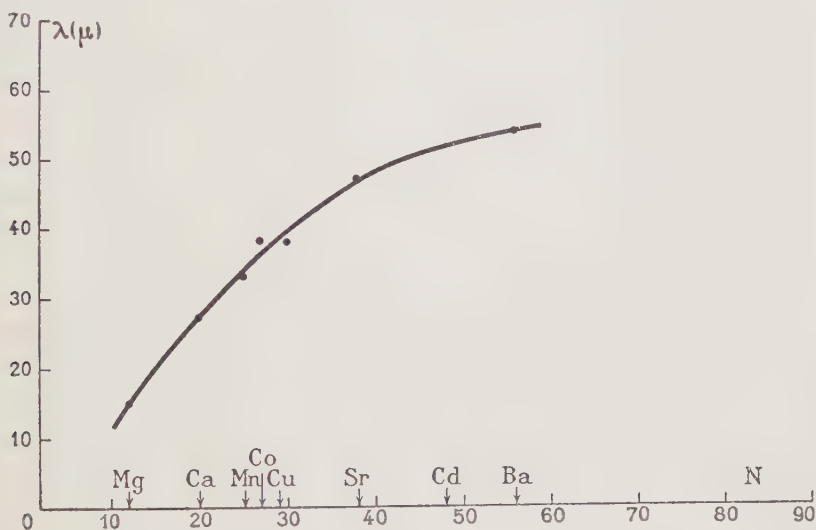


Fig. 23.

Pour étudier ces oxydes nous les avons pulvérisés et déposés entre deux plaques de paraffine de 1 millimètre d'épaisseur (Kahlbaum P. F. 68-70°C.).

Nous avons étudié les oxydes CaO, MnO, CoO, SrO, CdO, BaO qui cristallisent dans un système analogue à celui du sel gemme et CuO qui est triclinique ⁽¹⁾.

(1) M. PARODI, *Comptes Rendus*, 204, 1937, p. 1636.

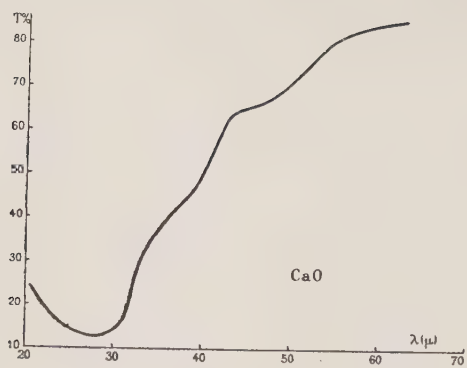


Fig. 24.

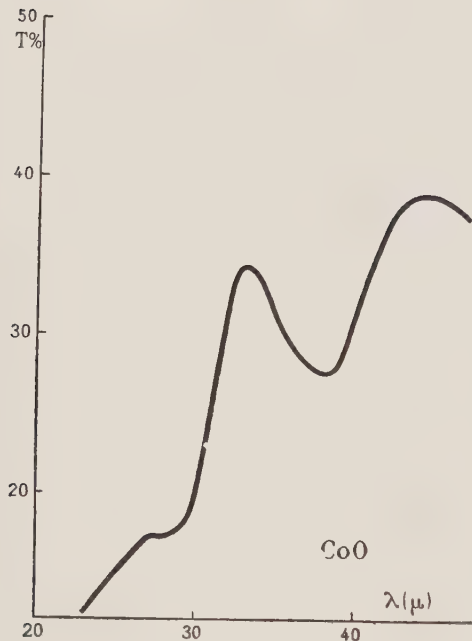


Fig. 26.

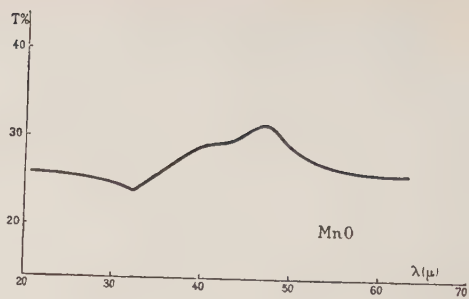


Fig. 25.

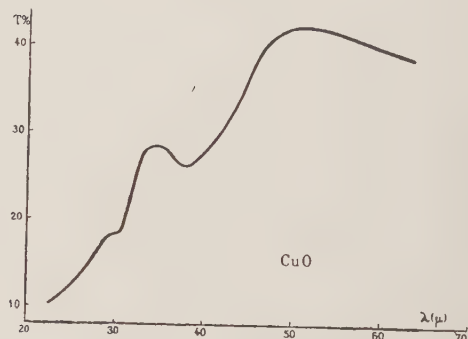


Fig. 27.

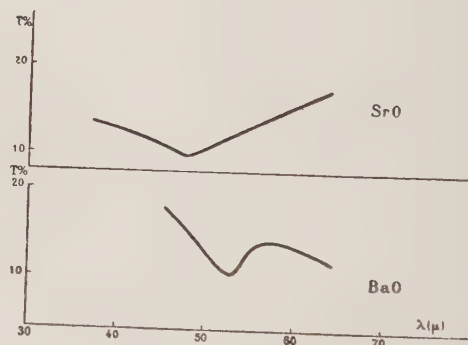


Fig. 28.

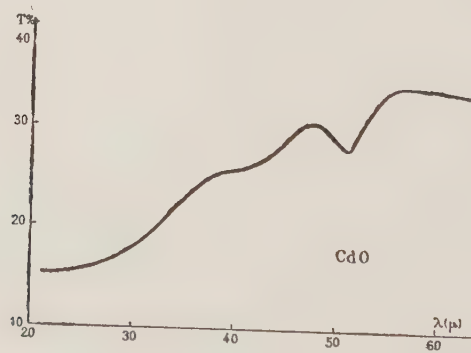


Fig. 29.

Les courbes que l'on trouvera à la page précédente donnent la variation de leur transmission en fonction de la longueur d'onde, et les longueurs d'onde λ_0 des bandes d'absorption observées entre 20 et 70 microns sont :

Corps :	CaO	MnO	CoO	CuO	SrO	CdO	BaO
$\lambda_0(\mu)$:	27	33	38,5	38	47	51,5	53
Bandes de combinaison :			28	30		40	

En joignant à ces résultats, la longueur d'onde fondamentale de MgO, 15,3 μ , nous avons tracé la courbe représentant la variation de λ_0 en fonction du nombre atomique du métal figurant dans ces oxydes. Nous avons obtenu une courbe d'allure parabolique comme le montre la figure 23.

Il est à remarquer que la longueur d'onde 38 μ relative à CuO se place sur cette courbe, ce qui peut s'expliquer par le fait que son système cristallin est celui du sel gemme légèrement déformé.

CaO avait été étudié par Tolksdorf ⁽¹⁾ qui avait prévu une bande à 22 microns. Nous avons cherché à retrouver notre résultat par la méthode théorique de Born avec les modifications nécessitées par la b valence des ions ⁽²⁾ et qui ont été exposées dans la première partie : nous avons trouvé une longueur d'onde fondamentale à 25 μ , ce qui est en assez bon accord avec notre résultat expérimental.

D'autre part, par interpolation nous pouvons déterminer les longueurs d'onde fondamentales de FeO et NiO qui cristallisent dans un système analogue à celui des corps que nous venons d'étudier. Nous trouvons :

Corps :	FeO	NiO
$\lambda_0(\mu)$:	35	37,5

Structure fine de CdO. — L'examen de la courbe de transmission relative à CdO fait apparaître à côté de la bande fondamentale de 51,5 μ (194 cm^{-1}) une bande moins forte à 40 μ (250 cm^{-1}). Cette bande secondaire doit provenir d'une fréquence de combinaison, dont on peut justifier la présence en supposant anharmoniques les oscillations des ions autour de leurs positions d'équilibre, et nous

⁽¹⁾ S. TOLKSDORF, *Zeits. f. phys. Chem.*, 132, 1928, p. 161.

⁽²⁾ M. PARODI, *Comptes Rendus*, 204, 1937, p. 1111.

M. BORN et GERLACH, *Zeitschr. f. Phys.*, 5, 1931, p. 433.

avons montré plus haut, comment les calculs que Born et Blackmann avaient fait à ce sujet pouvaient s'appliquer au problème présent ⁽¹⁾.

Cette fréquence est donnée en fonction de la fréquence principale ν_0 par la relation :

$$\nu' = \nu_0 \frac{\sqrt{M_1} + \sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1 + M_2}}.$$

En prenant $\nu_0 = 194 \text{ cm}^{-1}$, $M_1 = 16$, $M_2 = 112,41$ nous trouvons $\nu' = 248 \text{ cm}^{-1}$; l'accord avec les faits expérimentaux est bon.

Structure fine de CoO. — Nous avons deux bandes, l'une à 28μ (357 cm^{-1}), l'autre à $38,5 \mu$ (259 cm^{-1}), la première bande est également due à une fréquence de combinaison, on trouve en effet $\nu' = 350 \text{ cm}^{-1}$ en prenant

$$\nu_0 = 259 \text{ cm}^{-1}, \quad M_1 = 16, \quad M_2 = 58,94.$$

REMARQUE. — La même raison peut sans doute être donnée de la présence de la seconde bande observée pour CuO, sa fréquence est de 333 cm^{-1} ; en prenant $\nu_0 = 263 \text{ cm}^{-1}$, $M_1 = 16$, $M_2 = 63,57$, la formule précédente donne : $\nu' = 350 \text{ cm}^{-1}$.

Calcul de la longueur d'onde propre de BaO. — Nous aurions pu la calculer par la méthode de Born, en utilisant les procédés que nous avons indiqués dans la première partie, mais, comme au paragraphe suivant, nous ferons usage, dans un autre but, de ces travaux, nous avons préféré la déterminer en utilisant une relation établie par Barnes, Brattain et Seitz ⁽²⁾.

Ces auteurs ont montré que la fréquence principale d'un cristal de type NaCl, était donné par la relation :

$$\nu = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \sqrt{\frac{a(c_{11} + c_{44})(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}.$$

Dans cette formule, a est la plus petite distance entre deux ions de nature différente, m_1 et m_2 les masses de ces ions, c_{11} et c_{44} deux des coefficients d'élasticité.

⁽¹⁾ M. BORN et E. BLACKMANN, *Zeitschr. f. Phys.*, 82, 1933, p. 551.

M. PARODI, *Comptes Rendus*, 202, 1936, p. 302.

⁽²⁾ BARNES, BRATTAIN et SEITZ, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 582.

Ils ont appliqué cette formule au cas du sel gemme et de l'oxyde de magnésium et ont trouvé respectivement pour les longueurs d'onde propres $49,5 \mu$ et $17,5 \mu$. La valeur relative à NaCl est inférieure à celle que l'on envisage habituellement, mais est cependant d'un bon ordre de grandeur.

Pour BaO, nous avons pris :

$$M_1 = 16, M_2 = 137,37, N = 6,06 \cdot 10^{23}, c_{11} = 8,89 \cdot 10^{11}, c_{44} = 1,19 \cdot 10^{11}$$

et nous avons trouvé : $\nu = 7,3 \cdot 10^{12}$; nous avons donc $\lambda_0 = 41,4 \mu$. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle que nous avons observée.

Calcul de la Compressibilité de quelques oxydes étudiés. — Nous avons vu dans la première partie que l'on a pu calculer la longueur d'onde principale de cristaux à ions bivalents en supposant entre deux ions placés à la distance r une énergie potentielle mutuelle de la forme :

$$\varphi(r) = \pm \frac{(2e)^2}{r} + \frac{b}{r^n}$$

e désignant la valeur absolue de la charge de l'électron, b une constante et n un exposant que l'on peut calculer, pour un cristal donné de densité ρ et dont les éléments ont pour masses M_1 et M_2 , à partir de la compressibilité χ par la relation :

$$n = 1 + \frac{3,496}{4} \frac{1}{\chi} 10^{-13} \left[\frac{M_1 + M_2}{\rho} \right]^{\frac{4}{3}}$$

La longueur d'onde fondamentale est alors donnée, en microns, par l'expression :

$$\lambda_0 = 3,015 \sqrt{\frac{M_1 M_2}{\rho f_3(n)}}$$

$f_3(n)$ étant une fonction qui a été définie plus haut et qui contient un paramètre β dont nous avons déterminé la valeur (trouvée égale à : — 1) à partir de MgO ⁽¹⁾.

Les relations précédentes montrent que connaissant λ_0 , on peut calculer $f_3(n)$. Si nous traçons la courbe représentant $f_3(n)$ en fonction de n , on peut déterminer n et par suite χ .

C'est ce que nous avons fait, en utilisant pour le calcul des sommes qui figurent dans $f_3(n)$ une méthode indiquée par Born et

(1) M. PARODI, *Comptes Rendus*, 202, 1936, p. 203.

Bormann ⁽¹⁾, et pour les deux valeurs de β : -1 et $-\frac{1}{2}$, la seconde des courbes tracées ayant pour but d'examiner le résultat obtenu dans le cas de cristaux à ions monovalents.

Elles présentent l'allure qui suit :

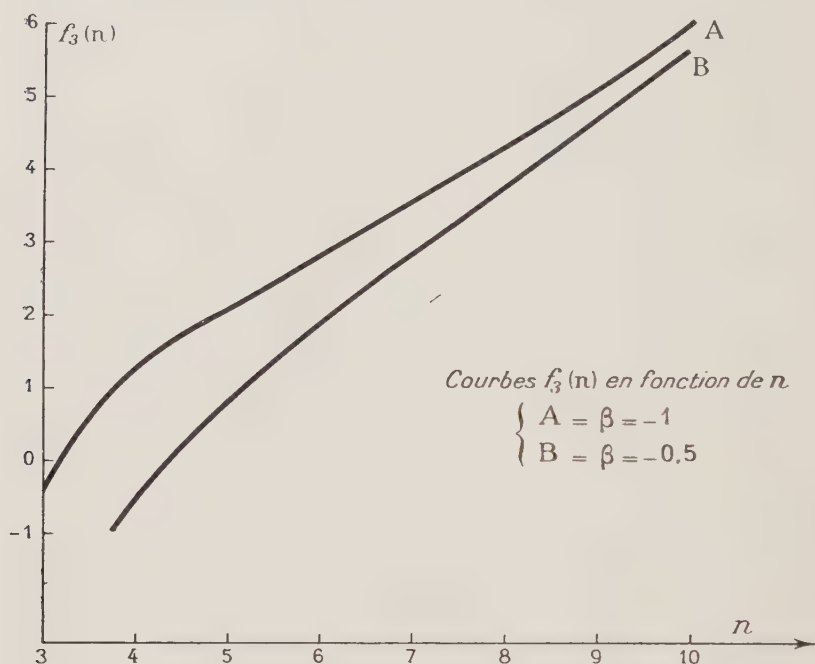


Fig. 30.

Pour les oxydes étudiés, on obtient les résultats suivants (en unités C. G. S.)

Corps	$\lambda_0(\mu)$	$f_3(n)$	n	ρ	$\chi \times 10^{12}$
CaO	27	2,35	5,2	3,4	0,87
MnO	33	1,45	4,16	5,1	0,92
NiO	37,5	0,93	3,76	6,3	0,85
SrO	47	1,145	3,88	5,1	1,73
CdO	51,5	0,77	3,64	8	1,32
BaO	53	1,108	3,84	6	2,3

$$^{(1)} S_0'(n) = 6 + 8 \cdot 3^{-\frac{n}{2}} + 24 \cdot 5^{-\frac{n}{2}} + 30 \cdot 9^{-\frac{n}{2}} + 24 \cdot 11^{-\frac{n}{2}} + 48 \cdot 21^{-\frac{n}{2}} + 30 \cdot 25^{-\frac{n}{2}} + \dots$$

$$S_0''(n) = 12 \cdot 2^{-\frac{n}{2}} + 6 \cdot 11^{-\frac{n}{2}} + 12 \cdot 8^{-\frac{n}{2}} + 24 \cdot 10^{-\frac{n}{2}} + 8 \cdot 12^{-\frac{n}{2}} + 48 \cdot 14^{-\frac{n}{2}} + \dots$$

BORN et BORMANN, *Ann. der. Phys.*, 61, 1920, p.87 ; 62, 1920, p. 218.

Pour CaO et BaO, les compressibilités déterminées par d'autres méthodes ont respectivement pour valeurs $0,75 \cdot 10^{-12}$ et $1,97 \cdot 10^{-12}$. On voit que l'accord est satisfaisant.

Cas d'un Cristal monovalent. — Nous avons choisi le fluorure de lithium ; d'après Barnes ⁽¹⁾ nous avons $\lambda_0 = 32,85 \mu$, on trouve $f_3(n) = 1,87$ et $n = 6$; il vient immédiatement $\chi = 1,64 \cdot 10^{-12}$. C. G. S. ; l'expérience donne $\chi = 1,53 \cdot 10^{-12}$, ce qui est concordant.

REMARQUE. — Nous pouvons encore aller plus loin, le coefficient d'élasticité c_{11} est lié à une fonction $f_1(n)$ que nous avons définie plus haut, par la relation :

$$f_1(n) = \frac{1,168}{4} 10^{-13} c_{11} \left[\frac{M_1 + M_2}{\rho} \right]^{\frac{4}{3}}$$

Si nous connaissions $f_1(n)$ cette expression nous donnerait la valeur de c_{11} . Or, nous avons calculé n dans le problème précédent et, en utilisant pour le calcul des sommes qui figurent dans $f_1(n)$ la méthode de Born et Bormann ⁽²⁾, nous avons facilement la valeur de cette fonction.

Nous avons appliqué cette méthode à BaO, nous avons :

Corps	$\lambda_0(\mu)$	ρ	n	$f_1(n)$	c_{11} (C.G.S)
BaO	63	3,84	6	1,56	$6,9 \cdot 10^{11}$

L'expérience donne $c_{11} = 8,89 \cdot 10^{11}$. Ces valeurs sont en assez bon accord.

II. — OXYDES CRISTALLISANT DANS DES SYSTÈMES DIVERS

Oxyde de zinc. — L'oxyde de zinc est hexagonal et, d'après les travaux de Brester ⁽³⁾, la cellule de base contient 4 particules. Nous devons avoir neuf fréquences propres, mais deux seulement sont actives dans l'infrarouge : pour la première, les points vibrent parallèlement à l'axe optique, et pour la seconde les points vibrent

⁽¹⁾ B. BARNES, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 31.

K. KORTH, *Ges. d. Wiss. Nachrichten. Math. Phys.* II, 1, 1935, p. 187.

⁽²⁾ BORN et BORMANN, *loc. cit.*

⁽³⁾ *Dissert. Utrecht*, 4, 1923-1924, p. 112.

perpendiculairement à cet axe ; Brester indique même que dans ce dernier mode de vibration les O et les Zn vibrent parallèlement.

La courbe jointe donne la transmission d'une couche d'oxyde de zinc déposé entre deux plaques de paraffine, nous trouvons deux bandes l'une à $22,6 \mu$, l'autre à 29μ , ce qui est en bon accord avec les prévisions de Tolksdorf ⁽¹⁾ et les travaux de Strong ⁽²⁾ sur le pouvoir réflecteur de la zincite.

Oxyde de mercure. — L'oxyde de mercure est monoclinique et la figure 33 indique sa transmission ; on note deux bandes, l'une située à $43,5 \mu$ et l'autre à $28,8 \mu$.

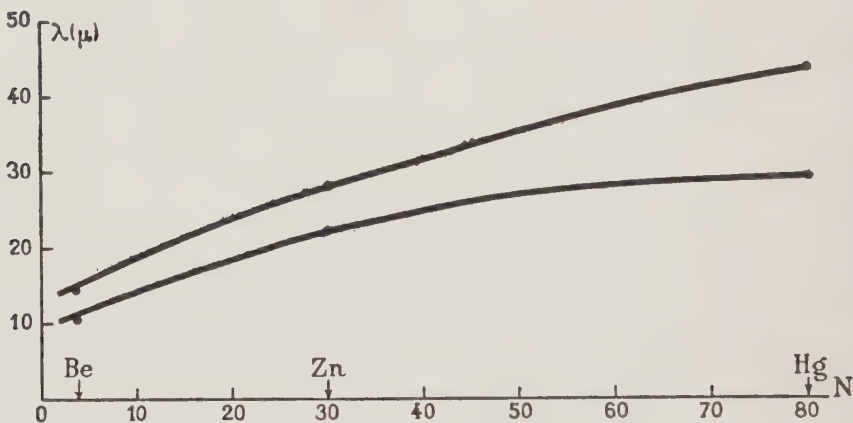


Fig. 31.

REMARQUE. — Nous pouvons rapprocher les résultats relatifs à ZnO de ceux relatifs à BeO, de même système cristallin, que Tolksdorf a étudié ⁽³⁾ et dont les bandes se trouvent dans le proche infrarouge à $10,7$ et 14 microns; si nous traçons les courbes représentant, pour BeO, ZnO et HgO, les variations de leurs longueurs d'onde propres en fonction du nombre atomique du métal, nous constatons que les points se placent sur deux courbes comme le montre la figure 31.

Oxyde de plomb — PbO. — L'oxyde de plomb cristallise dans le système quadratique et nous trouvons une bande très nette à $30,7$ microns et une faible vers 50 microns.

⁽¹⁾ TOLKSDORF, *Zs. f. phys. Chem.*, 132, 1928, p. 161.

⁽²⁾ STRONG, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1818.

⁽³⁾ TOLKSDORF, *loc. cit.*

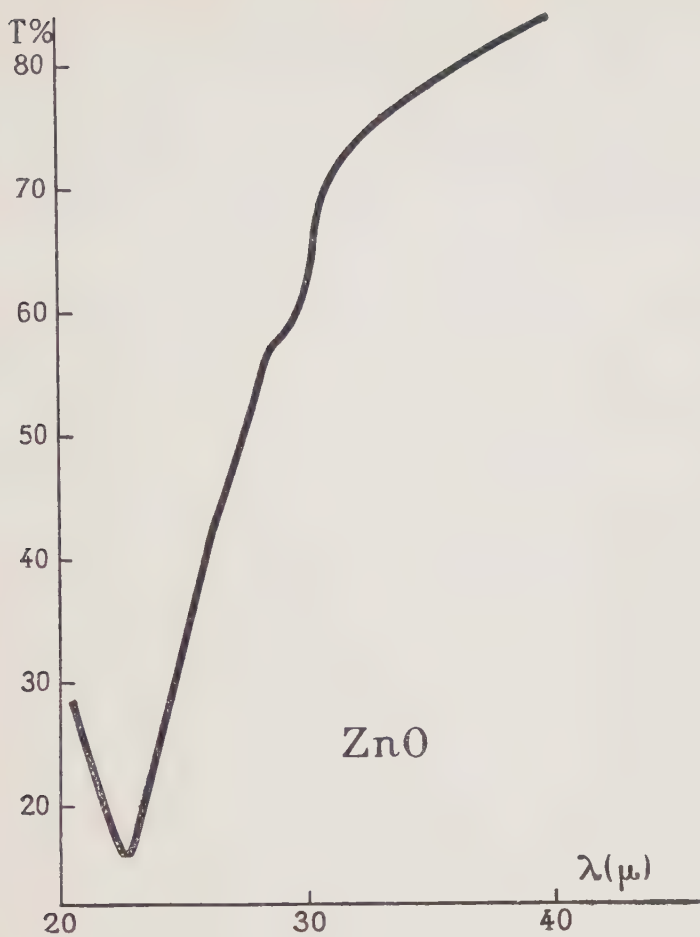


Fig. 32.

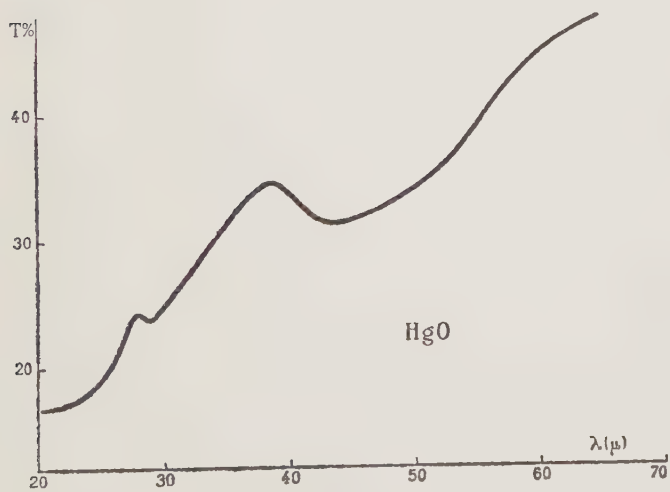


Fig. 33.

Oxyde de nickel hydraté. — Nous avons constaté la présence de deux bandes, l'une à 54 microns, l'autre à 28,5 microns. Cette dernière doit être considérée comme le premier harmonique de l'autre. Si l'on suppose leurs nombres d'ondes liés par la relation :

$$\nu = n\nu_0(1 - nx)$$

on trouve : $x = 0,028$.

CHAPITRE IV

I. — ÉTUDE DE QUELQUES OXYDES DU TYPE $X - O^2$

Nous avons étudié les oxydes TiO^2 (rutile), MnO^2 , MoO^2 et PbO^2 qui cristallisent dans le système quadratique. La cellule élémentaire est un prisme droit à base carrée : les sommets et le centre sont occupés par les atomes métalliques, les oxygènes se placent comme le montre le schéma.

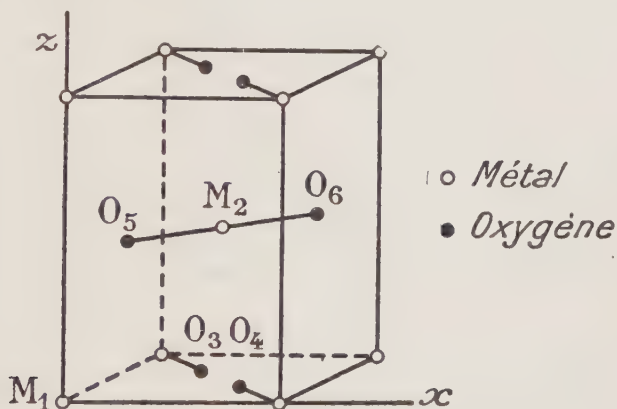


Fig. 34.

Le réseau cristallin peut être décomposé en deux réseaux partiels d'atomes métalliques congruents et en quatre réseaux d'oxygènes congruents : nous aurons donc 6 particules de base qui sur le croquis sont désignées par M_1 et M_2 pour les atomes métalliques, et par O_3 , O_4 , O_5 et O_6 pour les atomes d'oxygène.

Nous devons donc obtenir $3(6 - 1) = 15$ fréquences fondamentales de vibration.

Les travaux de Brester ⁽¹⁾ indiquent que seul les modes de vibration qui vont être énumérés sont actifs dans l'infrarouge.

a) Une vibration simple, pour laquelle les réseaux partiels

⁽¹⁾ BRESTER, *Dissert., Utrecht*, 1923-1924, p. 109.

métalliques se déplacent, comme un ensemble rigide, parallèlement à OZ en sens inverse des réseaux d'oxygène, supposés rigidement liés.

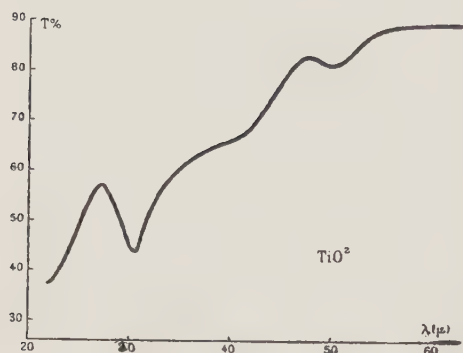


Fig. 35.

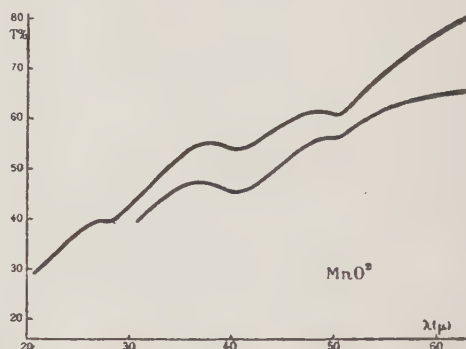


Fig. 36.

b) Trois vibrations doubles, de moment électrique perpendiculaire à OZ.

Pour étudier ces oxydes nous les avons pulvérisés et déposés

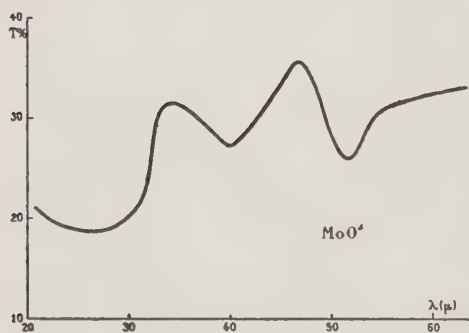


Fig. 37.

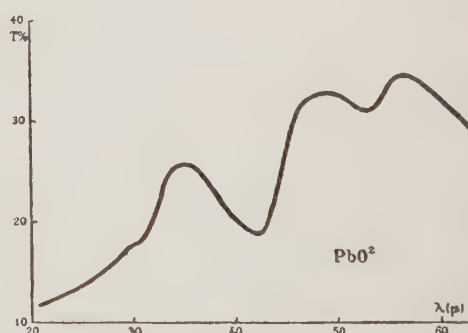


Fig. 38.

entre deux plaques de paraffine de 1 millimètre d'épaisseur, et les courbes jointes donnent leurs transmissions entre 20 et 70 microns.

Nous avons remarqué trois bandes d'absorption pour chacun de ces corps, leurs longueurs d'ondes sont les suivantes.

Corps	Nombre atomique du métal	λ_1	λ_2	λ_3
		en microns		
TiO ²	22	30,5	41	50
MnO ²	25	29	40,7	50
MoO ²	42	27	40	51,5
PbO ²	82	30,5	42	53

Nous pouvons remarquer immédiatement que les bandes de courtes longueurs d'onde de MnO² et PbO² sont très voisines des bandes observées pour MnO (33 μ) et PbO (30,7 μ).

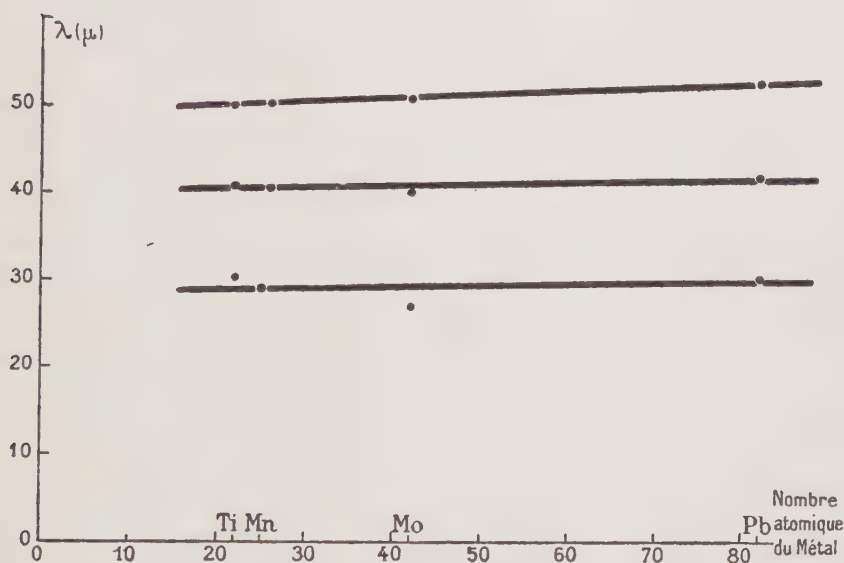


Fig. 39.

Nous avons tracé les courbes représentant les variations de ces longueurs d'onde avec le nombre atomique du métal et il semble que l'on puisse en déduire une relation linéaire entre ces grandeurs (fig. 39).

Liebisch et Rubens ⁽¹⁾ avaient étudié le pouvoir réflecteur du rutile et avaient trouvé les maxima de réflexion suivants :

	$\lambda(\mu)$			
R.O	14,5	16	18,5	39
R.E	16	19,3	22	30

On voit que le spectre est plus compliqué que celui que laissaient prévoir les travaux de Brester (qui indiquaient seulement trois fréquences pour le rayon ordinaire et une pour le rayon extraordinaire).

Comme nous avons opéré en lumière naturelle et que l'on peut remarquer que les maxima de réflexion occupent souvent dans l'échelle des longueurs d'onde des positions différentes de celles des maxima d'absorption, nous suggérons, sous toutes réserves, la correspondance suivante.

La bande de 50 μ correspond à la bande de 39 μ R. O

La bande de 44 μ correspond à la bande de 30 μ R. E

La bande de 30,5 μ correspond à la bande de 22 μ R. E

II. — ETUDE DE QUELQUES OXYDES DU TYPE $X^2 - O^3$

Nous avons étudié les oxydes, Mn^2O^3 , Ni^2O^3 , B^2O^3 , Al^2O^3 , Sb^2O^3 . Mn^2O^3 comme Ni^2O^3 est quadratique ; Al^2O^3 rhomboédrique, Sb^2O^3 cubique.

Les courbes jointes donnent les transmissions de ces composés entre 20 et 70 microns.

Les longueurs d'onde des bandes d'absorption figurent dans le tableau suivant :

	$\lambda(\mu)$			
Mn^2O^3	28,5	33,6	42,8	53,5
Ni^2O^3	28,5	33	42,6	52
B^2O^3	28,5	34,5	44,5	53,6
Al^2O^3	—	30,5	41	51,5
Sb^2O^3	23	28	56	—

(1) T. H. LIEBISCH et H. RUBENS, *Berl. Ber.*, 1921, p. 211.

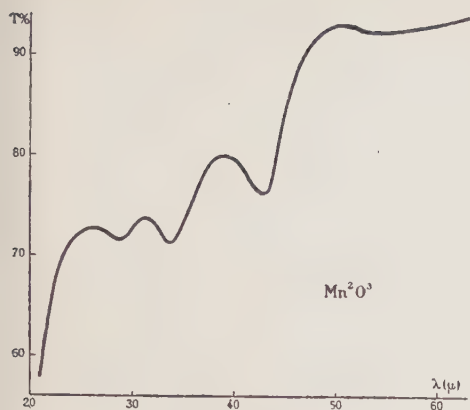


Fig. 40.

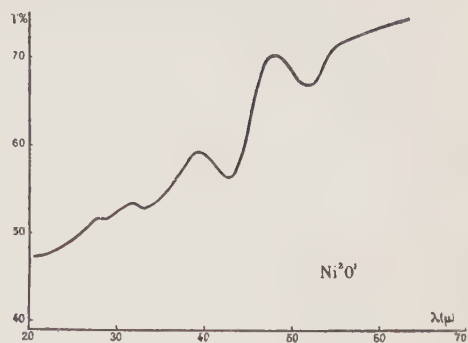


Fig. 41.

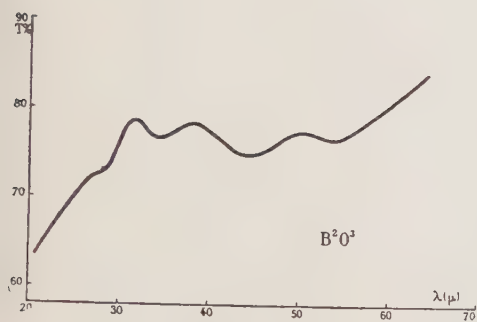


Fig. 42.

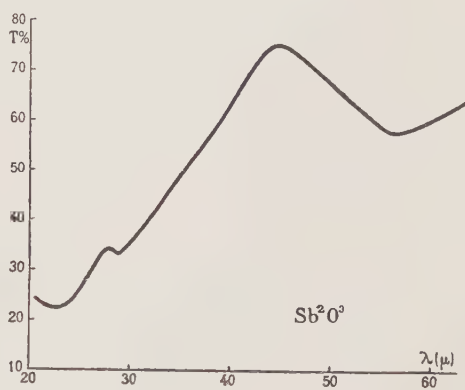


Fig. 43.

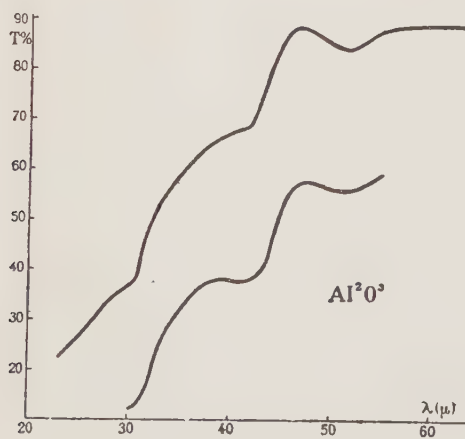


Fig. 44.

Pour Ni^2O^3 et Mn^2O^3 , qui ont même structure, nous remarquons le même nombre de bandes et elles correspondent à des longueurs d'onde très voisines, ce qui ne saurait être étonnant puisque leurs édifices cristallins ont les mêmes modes de vibration et que les masses du manganèse et du nickel sont voisines.

Pour Mn^2O^3 nous pouvons remarquer également que la bande de $33,6 \mu$ est très voisine de la bande fondamentale de MnO .

Pour B^2O^3 , dont le système cristallin n'est pas précisé, nous trouvons le même nombre de bandes que pour les composés précédents et pour des longueurs d'onde voisines. Peut-être le système cristallin de ce corps n'est-il pas très différent de celui des deux oxydes que nous venons d'examiner.

Pour Al^2O^3 et Sb^2O^3 , dont les édifices cristallins ont des modes de vibration très différents, nous n'observons que trois bandes et pour des longueurs d'onde très différentes.

III. — ÉTUDE DE QUELQUES BORATES

Nous avons examiné les borates de calcium, de potassium, de manganèse, de cuivre et de plomb ⁽¹⁾.

Pour étudier leurs transmissions, nous les avons pulvérisés et déposés entre deux plaques de paraffine. D'autre part, nous avons réalisé par fusion des plaques de borate de potassium, de plomb et de calcium qui, une fois polies, nous ont permis d'étudier le pouvoir réflecteur de ces corps.

Borate étudié	Bandes de transmission				Bandes de réflexion		
Borate de Ca.....	27,4	30,8	40	52	31	42	47,5
» de K.....	—	28	39	52	29	35	48
» de Mn.....	—	30	43	52	—	—	—
» de Cu.....	—	30	38	52	—	—	—
» de Pb.....	—	30,8	43	52	33	44	47

Les courbes représentant la transmission ou le pouvoir réflecteur de quelques-uns de ces corps se trouvent dans les pages sui-

⁽¹⁾ M. PARODI, *Comptes Rendus*, 204, 1937, p. 1111.

vantes et leur étude nous conduit à distinguer, tant en absorption qu'en réflexion, comme le montre le tableau, trois groupes de bandes (longueurs d'onde en microns).

La transmission de ces borates avait été étudiée par M. K. Sen et A. K. Sen Gupta ⁽¹⁾ qui, dans le proche infrarouge, avaient distingué trois groupes de bandes de fréquences sensiblement égales à quatre fois celles des bandes que nous avons observées.

L'étude du borate de calcium nous donne par transmission une bande supplémentaire à $27,4 \mu$, que nous croyons due à CaO .

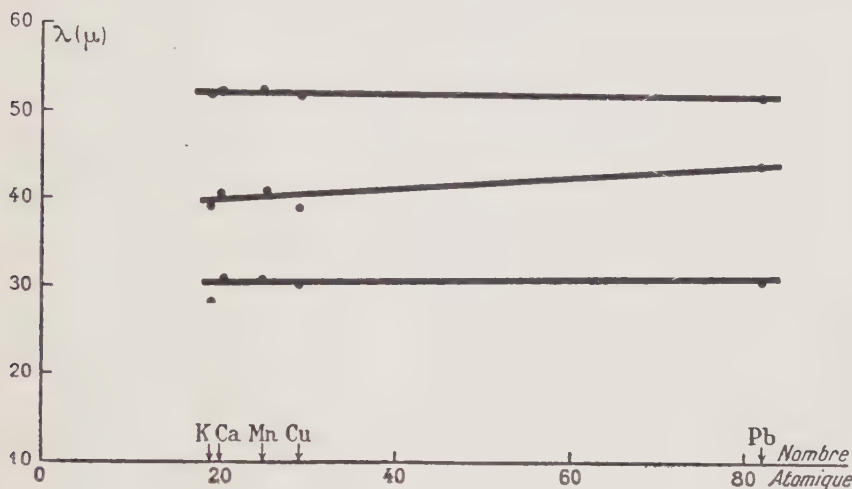


Fig. 45.

La première bande d'absorption du borate de manganèse correspond à une longueur d'onde peu différente de la bande fondamentale de MnO (33μ).

Pour le borate de cuivre nous retrouvons la bande fondamentale de CuO (38μ) et sa bande de combinaison (30μ).

Enfin, pour le borate de plomb, la première bande coïncide avec la bande fondamentale de PbO ($30,7 \mu$).

Il est à remarquer enfin que les trois groupes de bandes d'absorption se trouvent au voisinage des bandes observées pour B^2O^3 .

Nous avons tracé les courbes donnant les variations des longueurs d'onde des minima de transmission en fonction du nombre atomique du métal figurant dans les composés étudiés ; ces courbes sont sensiblement des droites comme le montre la figure ci-jointe.

⁽¹⁾ M. K. SEN et A. K. SEN GUPTA, *Indian, Journ. Phys.*, 9, 1935, p. 433.

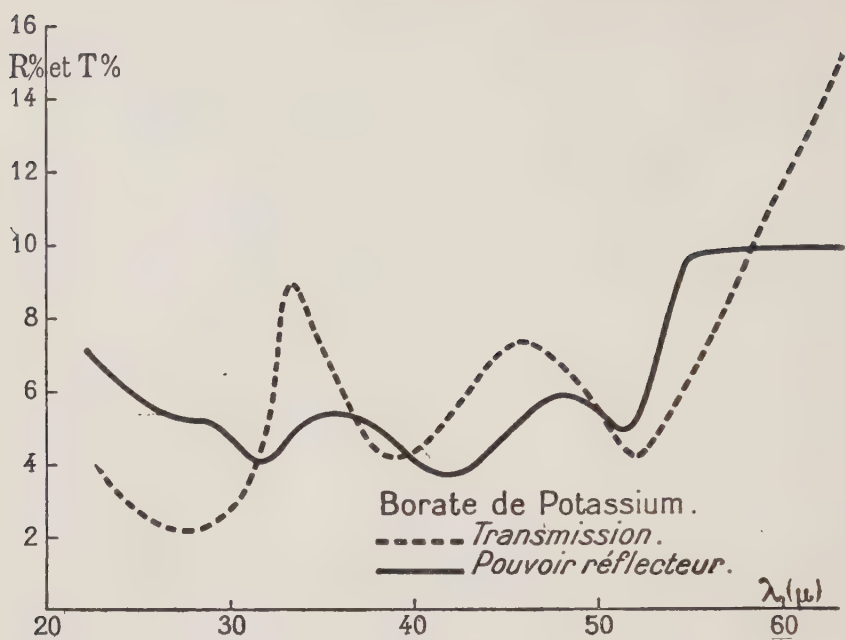


Fig. 46.

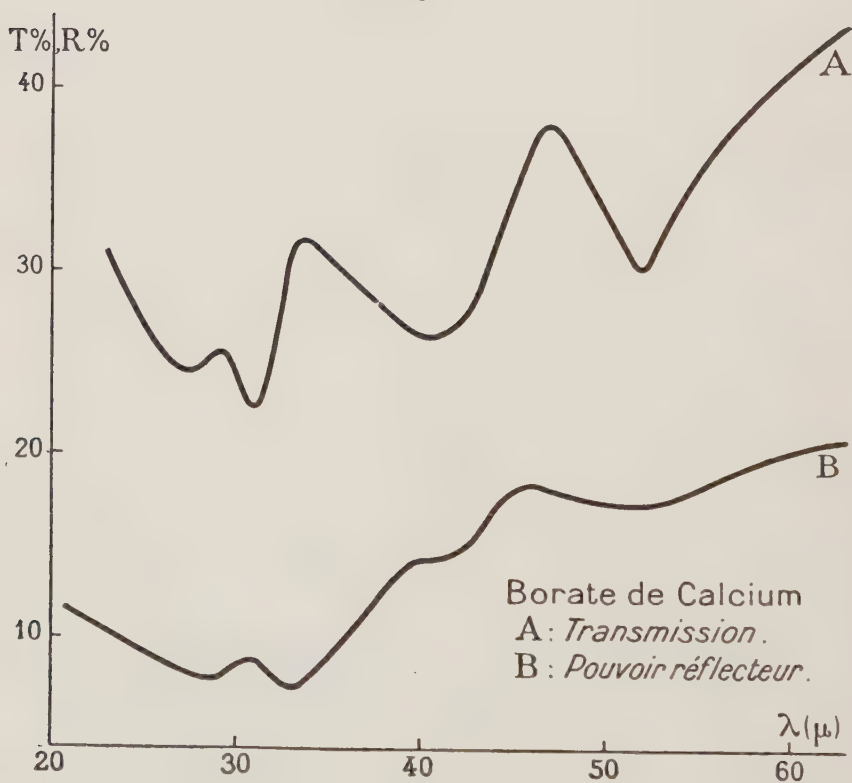


Fig. 47.

CHAPITRE V

I. — ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DU FLUOR

Étude du pouvoir réflecteur. — Nous avons étudié le pouvoir réflecteur du fluorure de baryum et du fluorure de strontium.

Pour étudier ces corps, nous les avons pulvérisés et comprimés dans un godet, puis nous avons, par frottement, rendu la surface libre aussi plane que possible.

Le pouvoir réflecteur resta faible dans l'ensemble, mais nous avons pu cependant, pour ces deux corps, tracer les courbes représentant le pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde et on les trouvera ci-après.

Leur examen montre que SrF^2 présente un maximum de réflexion pour $40,5 \mu$ et BaF^2 pour 50μ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus, en employant une méthode d'expérimentation différente, par Reinkober et Bluth ⁽¹⁾.

Nous pouvons remarquer que SrF^2 et BaF^2 sont de même système cristallin que la fluorine, qui est cubique.

Cette dernière possède deux maxima de réflexion, celui qui correspond à la vibration principale étant situé le plus loin dans l'infrarouge. Nous lui donnerons comme longueur d'onde $33,5 \mu$ comme Born ⁽²⁾ l'a indiqué, car les déterminations expérimentales conduisent à des valeurs qui diffèrent suivant le nombre des surfaces réfléchissantes, ainsi que le montrent des courbes tracées par Rubens ⁽³⁾.

La courbe suivante représente la variation de la longueur d'onde de réflexion sélective de CaF^2 , SrF^2 et BaF^2 en fonction du nombre atomique du métal.

⁽¹⁾ REINKOBER et BLUTH, *Ann. der. Phys.*, 6, 1930, p. 785.

⁽²⁾ M. BORN, *Atomtheorie des Festen Zustandes*, Teubner, Berlin, 1923, p. 625.

⁽³⁾ M. RUBENS, *Wied. Ann.*, 69, 1899, p. 576.

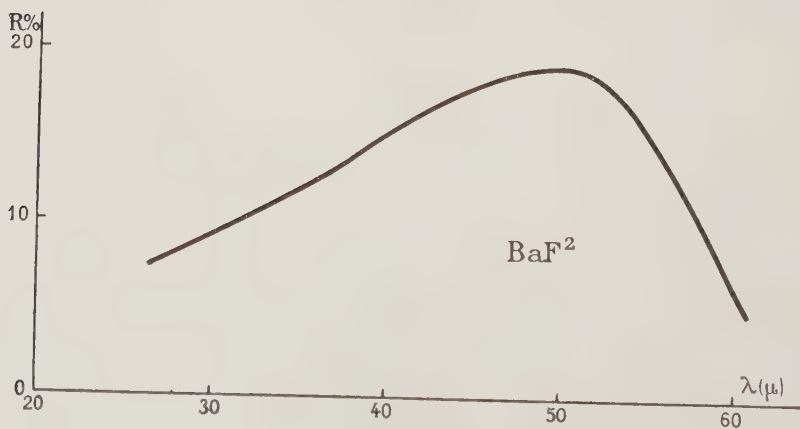
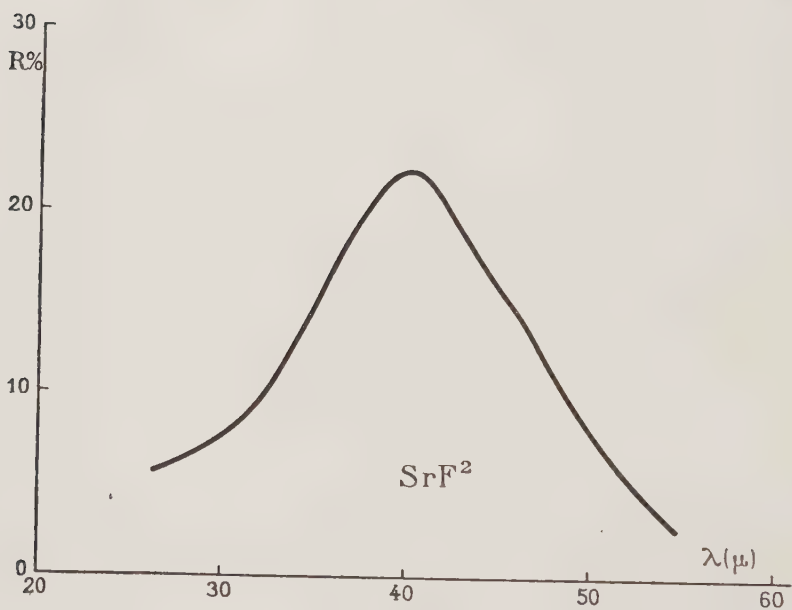
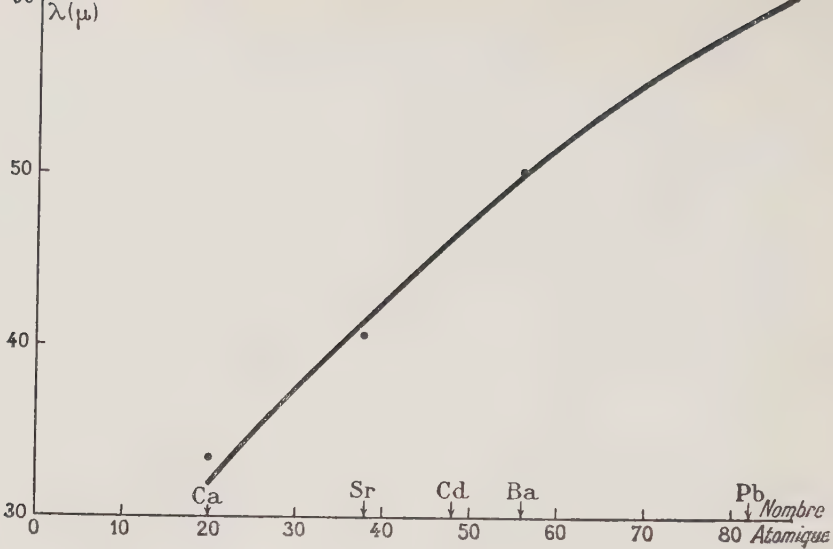


Fig. 48, 49, 50.

Au moyen de cette courbe, nous pouvons déterminer la longueur d'onde de réflexion sélective de CdF^2 et PbF^2 qui cristallisent dans un système analogue à la fluorine, nous trouvons respectivement $46,5 \mu$ et 59μ .

Application de la formule de Lindemann ⁽¹⁾ à la détermination des longueurs d'onde précédentes. — Nous savons que l'on peut déterminer la fréquence ν des rayons restants d'une substance analogue à CaF^2 par la formule empirique :

$$\nu = K \sqrt{\frac{T_s}{MV^{\frac{2}{3}}}}$$

où T_s représente la température absolue de fusion de la substance, V son volume moléculaire, et M la masse réduite d'expression : $\frac{2M_1M_2}{M_1 + M_2}$, M_1 et M_2 étant les masses atomiques des constituants.

Nous avons déterminé la constante K à partir de la fréquence fondamentale de CaF^2 et les résultats obtenus se trouvent dans le tableau suivant.

Corps	T_s	K	en cm^{-1}		en microns	
			ν cal.	ν ex.	λ cal.	λ ex.
CaF^2	1603	$1,09 \cdot 10^2$	—	298	—	33,5
SrF^2	1175	»	218	246	46	40,5
CdF^2	793	»	188	215* ⁽¹⁾	53	46*
BaF^2	1553	»	223	200	45	50
PbF^2	1097	»	196	170*	51,5	59*

(¹) * désigne les valeurs obtenues par inter — ou extrapolation.

Nous avons un accord satisfaisant.

Etude de la transmission. — Nous avons étudié la transmission de CaF^2 , SrF^2 et BaF^2 . Pour étudier ces corps nous les avons pulvé-

(¹) F. A. LINDEMANN, *Phys. Zeitschr.*, 11, 1910, p. 609.

L. TARSCHISCH, *Zeitschr. f. Phys.*, 99, 1936, p. 259.

risés et déposés entre deux plaques de paraffine. La courbe que l'on trouvera plus loin donne la transmission de la fluorine. Pour ce composé, comme pour les deux autres, nous avons remarqué deux bandes d'absorption, dont les longueurs d'onde (en μ) sont les suivantes :

Corps	longueurs d'onde des bandes	
CaF ²	51,5	32
SrF ²	69	40,6
BaF ²	73	43

La bande de 51,5 μ de la fluorine doit être attribuée à sa vibration principale active dans l'infrarouge et sa longueur d'onde coïncide avec celle que Born a calculée. Les bandes de 69 μ et 73 μ observées pour les deux autres composés correspondent au même mode de vibration. Les bandes de plus courtes longueurs d'onde semblent être des harmoniques de la fondamentale. A ce propos il est à noter la particularité curieuse de CaF² qui veut qu'au voisinage de 32 microns se superposent trois phénomènes différents :

- a) Le phénomène de réflexion sélective : (31,6 μ)
- b) L'activité dans l'effet Raman : (31 μ , 322 cm⁻¹)
- c) La présence du premier harmonique de la bande fondamentale d'absorption (32 μ).

II. — ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU CADMIUM ET DU ZINC

Nous avons étudié la transmission du chlorure et du bromure de cadmium. Pour ce faire nous les avons pulvérisés et déposés entre deux plaques de paraffine.

L'étude des courbes de transmission indique pour CdCl² une bande à 45 μ et pour CdBr² à 64 μ .

Nous avons cherché si la formule de Lindemann pouvait nous permettre de calculer la longueur d'onde relative à CdBr², la constante ayant été calculée à partir des valeurs expérimentales obtenues pour CdCl².

Pour CdCl^2 nous avons :

$$\begin{aligned} T_s &= 841^\circ\text{A} \\ d &= 5,19 \\ \nu &= 222 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (d, \text{densité du corps})$$

Il vient : $K = 2 \cdot 10^2$,
et la formule de Lindemann s'écrit :

$$\nu = 2 \sqrt{\frac{T_s}{MV_3^2} \cdot 10^2}.$$

Pour CdBr^2 , nous avons :

$$\begin{aligned} T_s &= 856^\circ\text{A} \\ d &= 5,19. \end{aligned}$$

Il vient : $\nu = 165 \text{ cm}^{-1}$; nous avons alors $\lambda = 60,8 \mu$, ce qui est en bon accord avec le résultat de nos expériences.

Nous n'avons pas cherché à retrouver par cette formule la longueur d'onde fondamentale de CdF^2 parce qu'il cristallise dans un système différent des substances précédentes.

On avait étudié le spectre Raman ⁽¹⁾ de ces composés, ainsi que celui de CdI^2 , ZnCl^2 et ZnBr^2 .

Les résultats obtenus sont les suivants :

Corps	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ZnCl^2	232-240
ZnBr^2	160
CdCl^2	242-239
CdBr^2	153
CdI^2	113

Nous avons cherché si la formule de Lindemann ne permettait pas de les calculer.

Nous avons :

$$\nu = K \sqrt{\frac{T_s}{MV_3^2}}.$$

⁽¹⁾ RAMAN, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 11, 1935, p. 850.

Les lettres ayant les mêmes significations que dans les pages qui précèdent.

Nous avons déterminé la constante K à partir de la fréquence Raman de CdCl_2 , les résultats obtenus sont les suivants :

Corps	T_s	K	cm^{-1}	
			ν (calculé)	ν (observé)
CdCl_2	841	$2,15 \cdot 10^3$	—	240
CdBr_2	856	—	175	153
CdI_2 :	661	—	127	113
ZnCl_2	638	—	220	232-240
ZnBr_2	667	—	175	160

On voit que notre formule donne l'ordre de grandeur des valeurs observées et l'on ne peut s'attendre à mieux, les systèmes cristallins de ces corps étant différents.

REMARQUE. — Pour étudier avec plus de précision l'absorption de CdBr_2 nous avons cherché à obtenir un point expérimental situé entre 63 et 80 microns.

En utilisant une réflexion sur du bromure de potassium et deux réflexions sur de la sylvine, l'examen de la courbe d'énergie de notre source et celui du pouvoir réflecteur de nos cristaux nous ont montré que l'on pouvait obtenir un rayonnement dont la longueur d'onde moyenne était de 70 microns.

Malgré son peu d'intensité nous en avons fait usage.

III. — ÉTUDE DE LA TRANSMISSION DE LA BLENDE ET DE QUELQUES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU CUIVRE

Nous avons étudié la transmission de la blende et des composés CuCl , CuBr et CuI qui cristallisent dans le même système. Pour exécuter cette étude, nous les avons pulvérisés et déposés entre deux plaques de paraffine de transmissions connues. Nous avons

observé, pour chaque composé, une seule bande fondamentale et les longueurs d'onde λ_0 de ces bandes sont les suivantes :

Corps :	ZnS	CuCl	CuBr	CuI
$\lambda_0(\mu)$:	33	53	57	58

Les vibrations du réseau cristallin de la blende ont été étudiées par Born et Bormann ⁽¹⁾. La cellule de base comprend deux particules et il est alors facile de prévoir la présence des bandes que nous avons observées.

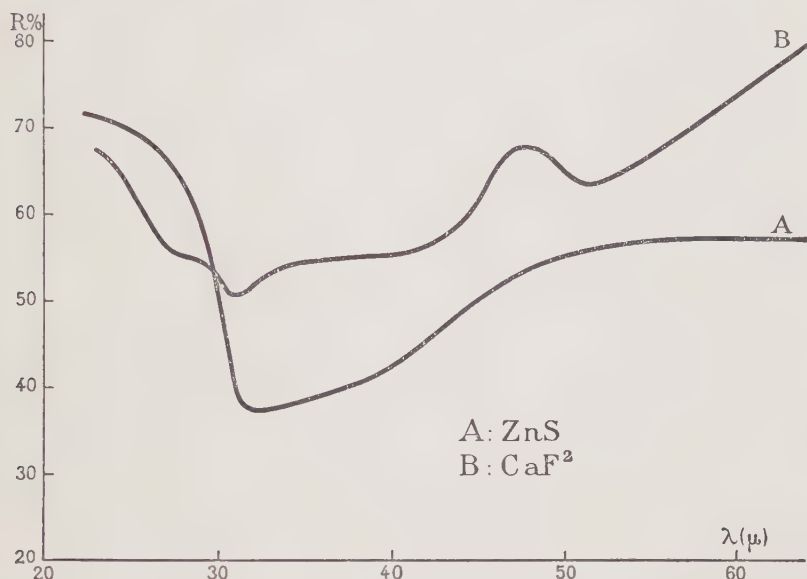


Fig. 51. — Transmission de la blende et de la fluorine.

D'autre part, en supposant entre deux ions placés à une distance r une énergie potentielle mutuelle de la forme :

$$\varphi(r) = \pm \frac{(ze)^2}{r} + \frac{b}{r^n}$$

z étant la valence des ions, e la charge de l'électron, b une constante et n un exposant que l'on peut calculer à partir de la compressibilité χ du cristal par la formule :

$$n = 1 + \frac{36c^4}{F^2z^2} \cdot \frac{1}{N^2 \chi}$$

⁽¹⁾ BORN et BORMANN, *Ann. d. Phys.*, 62, 1920, p. 218.

δ étant le côté du cube élémentaire, N le nombre d'Avogadro, F la constante de Faraday $\left(e = \frac{Fz}{N}\right)$ et α un paramètre qui, pour les cristaux de ce type, prend la valeur : $\alpha = 61,2$, ces auteurs ont montré que l'on avait les relations :

$$(1) \quad c_{11} = \frac{e^2}{\delta^4} f_1(n, \beta)$$

$$(2) \quad \lambda_0 = \frac{4\pi c}{F} \sqrt{\frac{M_1 \cdot M_2}{\rho \cdot f(n, \beta)}}$$

c_{11} étant une constante d'élasticité, $f_1(n, \beta)$ et $f(n, \beta)$ des sommes qu'ils ont définies et où figure un paramètre β . Pour la blende on trouve $n = 5$, comme c_{11} est connu ($c_{11} = 9,43 \cdot 10^{11}$ C. G. S.), l'équation (1) permet de déterminer β . On trouve : $\beta = -1,55$. L'équation (2) donne alors :

$$\lambda_0 = 28,8\mu.$$

Ce qui est en bon accord avec notre résultat expérimental. Dans une étude conduite suivant le second procédé que nous avons indiqué dans la première partie, Born ⁽¹⁾ attribue à la longueur d'onde fondamentale une valeur beaucoup plus grande, $\lambda_0 = 53,5\mu$. La différence tient sans doute à ce que cette méthode fait dépendre λ_0 de $\varepsilon - \varepsilon_0$, différence entre la constante diélectrique statique et la valeur de la constante diélectrique dans la région infrarouge où l'influence de la réflexion sélective ne se fait pas encore sentir. Or ε et ε_0 sont calculées à partir de la courbe du pouvoir réflecteur de la blende et dépendent par suite de l'état de la surface sur laquelle on a expérimenté.

Nous avons de plus, en utilisant les formules précédentes, déterminé les longueurs fondamentales de CuCl, CuBr et CuI, en prenant arbitrairement $\beta = 1$, car les valeurs de n , pour ces composés, étant élevées cela ne conduit pas à de graves erreurs ⁽²⁾.

⁽¹⁾ BORN, *Atomtheorie des Festen Zustandes*, Teubner, Berlin, 1923, p. 629.

⁽²⁾ BORN, *Ann. d. Phys.*, 61, 1920, p. 99.

Voici les résultats obtenus :

Corps	$\chi \times 10^{12}$	n	λ_0 (calculé)	λ_0 (observé)
			en μ	
CuCl	2.51	10.9	47.85	53
CuBr	2.93	10.96	58.38	57
CuI	1.81	13.6	59.41	58

On voit que la méthode Born conduit à de bons résultats.

Application des formules de Lindemann et de Madelung à la détermination des longueurs d'onde précédentes. — Madelung ⁽¹⁾ a montré que l'on pouvait déterminer les longueurs fondamentales des corps solides au moyen de la relation empirique suivante :

$$\lambda = K \chi^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{6}}$$

où χ représente la compressibilité, ρ la densité du cristal et M une grandeur qui, pour un cristal biatomique, s'exprime en fonction des masses atomiques des constituants. L'expression de M est la suivante :

$$M = \frac{(M_1 M_2)^{3/2}}{(M_1 + M_2)^2}.$$

Nous avons utilisé cette formule en même temps que celle de Lindemann et nous avons déterminé les constantes à partir de la longueur d'onde de CuI.

Voici les valeurs que nous avons obtenues :

Corps	Madelung ($K = 9,6 \cdot 10^6$)	Lindemann ($K = 1,73 \cdot 10^2$)	
	$\lambda_0(\mu)$	T_s	$\lambda_0(\mu)$
CuCl	41.6	707	43
CuBr	51	777	58
CuI	(58)	901	(58)
ZnS	31		

On constate que ces formules donnent un bon ordre de grandeur.

(1) MADELUNG, *Gött. Nach.*, 1909, p. 100 ; 1910, p. 43.

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES CHLORATES, BROMATES ET IODATES

Jusqu'à présent nous avons étudié seulement les mouvements internes de certains réseaux partiels par rapport à d'autres, mouvements de vibration dont les fréquences principales correspondent à des longueurs d'onde excitatrices situées dans l'infrarouge lointain.

Dans certains cristaux, de structures plus compliquées, tels que les carbonates et les nitrates, il existe d'autres mouvements de fréquences plus grandes et le groupe des petites longueurs d'onde qui leur correspond a été étudié par Schaefer et Schubert ⁽¹⁾.

Le phénomène semble dû aux oscillations des ions dans certains radicaux, comme par exemple dans le radical CO^3 des carbonates. A cause de la liaison très forte qui unit les ions, ces oscillations ont des fréquences plus élevées que les fréquences principales du réseau cristallin : elles sont caractéristiques du groupe considéré et changent peu pour un radical donné quand il entre dans la constitution de diverses molécules.

Dans certains cas on a pu calculer les fréquences relatives à un radical en le considérant isolément.

Par exemple, pour le radical CO^3 , on a été amené à envisager un état d'équilibre, dans lequel les atomes d'oxygène occupent les sommets d'un triangle équilatéral, l'atome de carbone étant en son centre.

Dans ces conditions on peut distinguer quatre vibrations propres distinctes : deux sont actives à la fois dans le spectre infrarouge et le spectre Raman, une apparaît comme active dans l'infrarouge et manque dans le spectre Raman, la dernière active dans le spectre Raman est inactive dans l'infrarouge.

(1) Cl. SCHAEFER et M. SCHUBERT, *Ann. d. Phys.*, 50, 1916, p. 283.

L'examen des carbonates par ces deux méthodes d'investigation étant venu confirmer l'hypothèse d'une structure plane, Kornfeld ⁽¹⁾ a pu, en partant du schéma précédent, calculer la valeur de ces fréquences et trouver des nombres en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Nous avons étudié les spectres d'absorption infrarouges des chlorates, des bromates et des iodates, dans le but de préciser la structure de ces ions.

Si l'ion possède une structure plane, nous devons observer dans l'infrarouge et dans l'effet Raman quatre fréquences présentant les caractères d'activité que nous venons de signaler.

Au contraire si l'ion présente une structure pyramidale, les quatre vibrations distinctes sont actives à la fois dans l'infrarouge et dans l'effet Raman, comme il apparaît d'après le schéma suivant des modes de vibration :

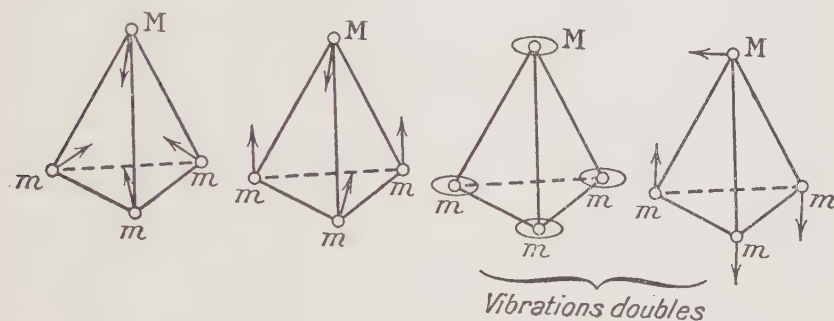


Fig. 52.

La comparaison des spectres infrarouges et Raman doit donc nous permettre de faire un choix entre les deux hypothèses de structure.

Les fréquences propres de vibration des ions ClO^3 , BrO^3 , IO^3 ont été observées au moyen de l'effet Raman par divers auteurs ⁽²⁾. Shen, Yao et Ta-You Wu ⁽³⁾, dans un travail récent, ont observé ces quatre fréquences.

Pour l'infrarouge, les seules mesures sur ces composées sont

⁽¹⁾ H. KORNFIELD, *Zeitschr. f. Phys.*, 26, 1924, p. 205.

⁽²⁾ DAURE, *Thèse*, 1929.

CABANNES, *Ann. de Phys.*, 18, 1932, p. 285 ; VENKATESWARAN, *Proc. Ind. Acad.*, 2A, 1935, p. 119.

⁽³⁾ SHEN, YAO et TA-YOU WU, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 235.

celles de Laski ⁽¹⁾, que nous avons reprises en les étendant vers des fréquences beaucoup plus basses.

Nous avons étudié ⁽²⁾ les chlorates, bromates et iodates de sodium et de potassium entre 20 et 50 microns et, pour déterminer leurs transmissions, nous les avons pulvérisés et déposés entre deux plaques de paraffine. Les courbes, que l'on trouvera ci-après,

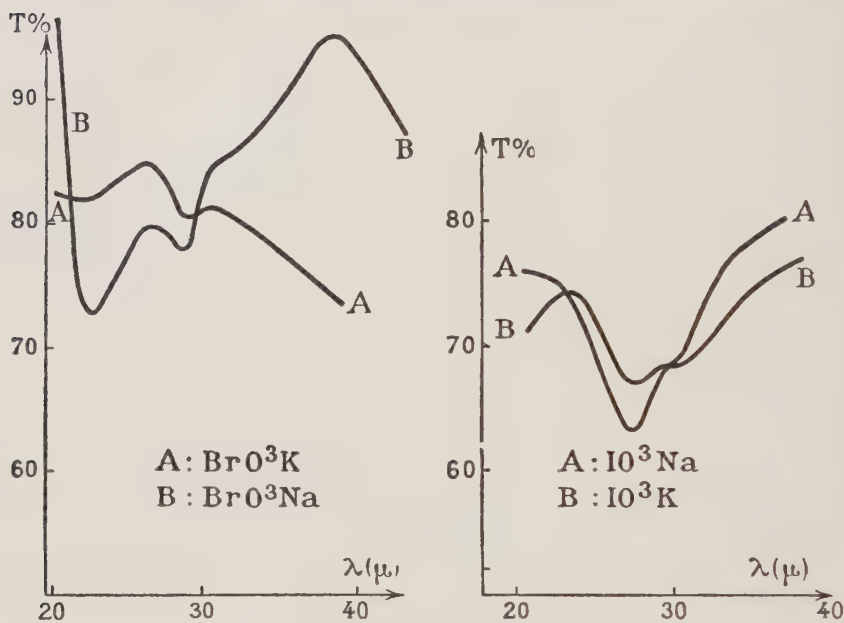


Fig. 53.

donnent l'aspect de l'absorption des bromates et des iodates. Les valeurs des longueurs d'onde observées, comparées à celles obtenues par Laski, soit directement, soit par extrapolation, se trouvent dans le tableau suivant.

Corps	auteur		Laski		auteur		Laski	
	λ(μ)	ν(cm ⁻¹)	λ(μ)	ν(cm ⁻¹)	λ(μ)	ν(cm ⁻¹)	λ(μ)	ν(cm ⁻¹)
ClO ³ ..	23	434	23	434	—	—	—	—
BrO ³ ..	23	434	23	434	29	344	36*	280*
IO ³ . . .	28	357	27*	370*	31	322	—	—

(* désigne les valeurs extrapolées par Laski).

⁽¹⁾ LASKI, *Zeitschr. f. Kristallograph.*, 65, 1927, p. 607.

⁽²⁾ PARODI, *Comptes Rendus*, 205, 1937, p. 607.

Comme le montre le tableau qui suit (où nous faisons figurer également les fréquences du proche infrarouge), il existe dans l'ensemble un bon accord entre nos valeurs et celles de Shen, Yao et Ta-You Wu obtenues par l'étude de l'effet Raman.

Corps	$\nu(\text{cm}^{-1})$							
	I. R	R	I. R	R	I. R	R	I. R	R
$\text{ClO}^3 \dots$	434	479	634	610	994	982	950	930
$\text{BrO}^3 \dots$	344	356	434	421	820	836	800	806
$\text{IO}^3 \dots\dots$	322	330	357	390	793	826	780	779

Il semble bien, en outre, que se confirme l'hypothèse de la structure pyramidale symétrique, ce qui est également en accord avec des recherches de mécanique ondulatoire ⁽¹⁾.

En se référant au modèle géométrique suivant et en utilisant les travaux de Lechner ⁽²⁾ on a pu calculer les constantes des ions envisagés.

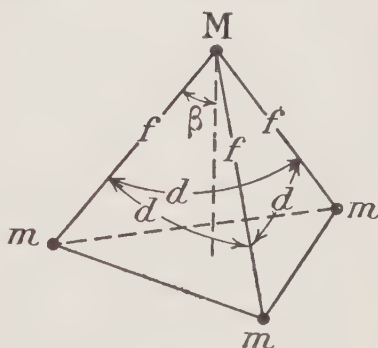


Fig. 54.

Ion	unités C. G. S.		
	$f \times 10^{-5}$	$6d \times 10^{-5}$	β
$\text{ClO}^3 \dots$	5,55	6,42	54°
$\text{BrO}^3 \dots$	5,25	3,52	$43,5^\circ$
$\text{IO}^3 \dots\dots$	5,35	3,19	$53,3^\circ$

⁽¹⁾ SLATER, *Phy. Rev.*, 38, 1931, p. 325.

⁽²⁾ F. LECHNER, *Graz. Dissertation*, 1933 ; *Monatshefte. f. Chemie*, 61, 1932, p. 385.

CHAPITRE VII

I. — ÉTUDE DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU MÉTHANE

A) DÉRIVÉS DIHALOGÉNÉS

Nous avons étudié les spectres des chlorure, bromure et iodure de méthylène. Leur molécule, de forme CH_2X_2 , possède neuf fréquences fondamentales distinctes toutes actives dans l'infra-rouge et dans l'effet Raman. Parmi celles-ci, 4 sont des fréquences de valence, c'est-à-dire telles que les vibrations correspondantes aient lieu à peu près dans la direction des valences entre les différents atomes, les 5 autres sont des fréquences de déformation pour lesquelles les vibrations se font dans des directions à peu près perpendiculaires aux précédentes.

L'étude des vibrations d'un tel modèle a été faite par Kohlrausch ⁽¹⁾, reprise par J. Lecomte et Emschwiller ⁽²⁾, et elles peuvent être schématisées comme il suit :



Fig. 55.

Nous avons étudié ces composés, entre 20,7 et 70 microns, en les dissolvant dans de la paraffine, et leurs transmissions se trouvent représentées dans les planches qui suivent.

Voici quelques précisions à ce sujet :

Le chlorure de méthylène a été dissous dans une paraffine dont la transmission est indiquée par la courbe A, la courbe B représen-

⁽¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, *Z. phys. Chem.*, (B), 28, 1935, p. 340.

⁽²⁾ LECOMTE et EMSCHWILLER, *Journ. de Phys.*, (7), 8, 1937, p. 130.

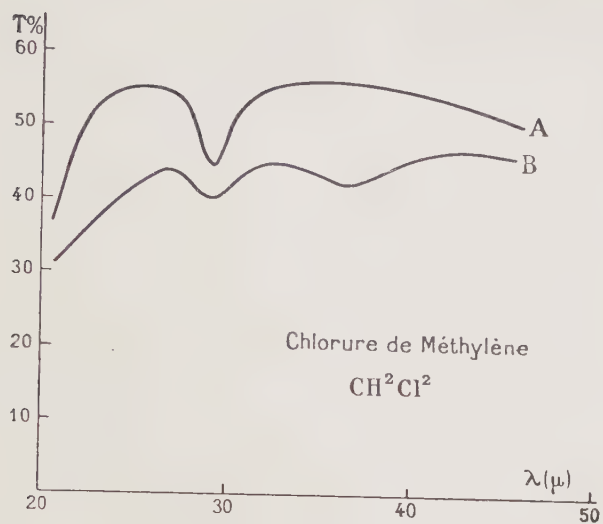


Fig. 56.

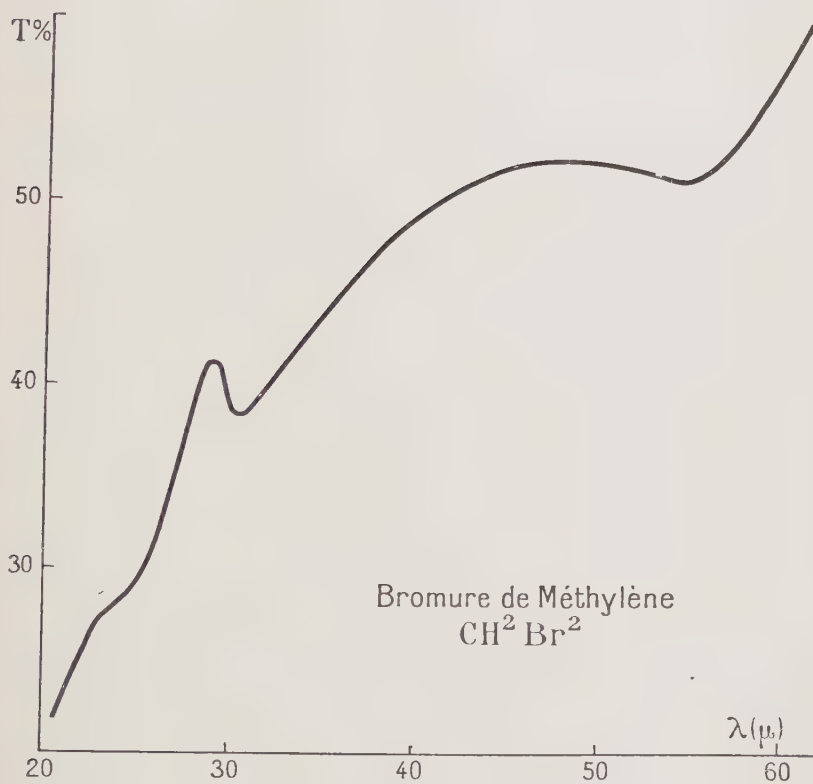


Fig. 57.

tant la transmission de la solution. On voit apparaître une bande à $36,3 \mu$.

Le bromure et l'iodure de méthylène ont été dissous dans de la paraffine de la compagnie Française de Raffinage (P.F. 60-62°C.) dont la transmission a été étudiée dans l'un des chapitres qui précèdent.

Pour le bromure on voit apparaître trois bandes situées : l'une à $54,6 \mu$, l'autre à $30,4 \mu$, la dernière vers 24μ .

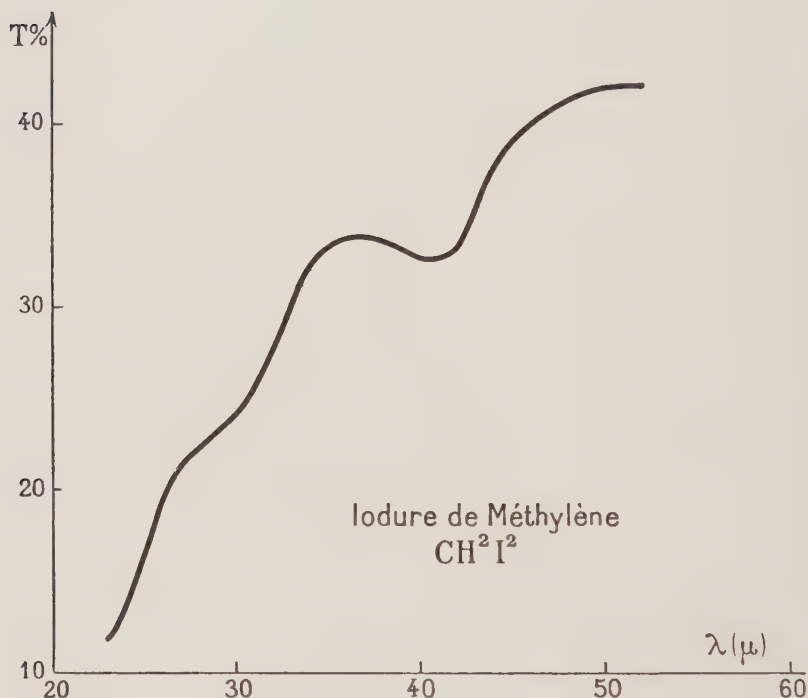


Fig. 58.

Pour l'iodure on remarque une bande à 28μ et une autre à 41μ .

Nous avons pu faire correspondre la fréquence de ces bandes à celles de certains des modes de vibrations que nous avons indiqués et nous avons tracé le tableau suivant où nous indiquons, pour notre région, les valeurs extrapolées de M. Lecomte et les valeurs observées par l'effet Raman.

On voit que l'accord est acceptable, sauf pour la bande de plus grande longueur d'onde du bromure de méthylène ; la divergence

peut s'expliquer par le peu de déterminations expérimentales qu'il nous est possible de faire dans cette région.

			δ_1	$2\delta_1$	δ_3	
CH_2Cl_2	I. R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	36,3	—	—	
	(auteur)		275	—	—	
	I. R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	—	—	20,57	
	(Lecomte extrapolé)		—	—	486	
	R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	35,2	—	—	
			284	—	—	
CH_2Br_2	I. R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	54,6	30,4	24	
	(auteur)		183	329	416	
	I. R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	—	—	24,6	
	(Lecomte extrapolé)		—	—	406	
	R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	57,4	29,2	—	
			174	342	—	
CH_2I_2	I. R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	—	41	28	
	(auteur)		—	244	357	
	I. R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	—	—	27,4	
	(Lecomte extrapolé)		—	—	364	
	R.	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda(\mu) \\ \nu(\text{cm}^{-1}) \end{array} \right.$	83,3	42,7	27,4	
			120	234	364	

B) DÉRIVÉS TRIHALOGÉNÉS

Nous avons étudié le chloroforme, le bromoforme et l'iodoforme. Ces molécules, de type CHX_3 , possèdent six fréquences fondamentales distinctes et leurs modes de vibrations peuvent être représentés comme il suit :



Fig. 59.

Ces fréquences sont actives, tant dans l'infrarouge que dans l'effet Raman, et nous nous sommes efforcé de retrouver celles qui tombent dans notre région.

Nous avons étudié le chloroforme et le bromoforme en les plaçant dans des cuves de laiton dont les fenêtres étaient de paraf-

fine recouverte de Vernis Zapon. Pour l'iodoforme, nous l'avons pulvérisé et déposé entre deux plaques de paraffine.

Les courbes qui suivent, donnent la transmission de ces substances.

Pour le chloroforme nous avons remarqué deux bandes, l'une à 27,2 μ , l'autre à 37,5 μ .

Pour le bromoforme, nous avons obtenu deux bandes l'une à 48 μ l'autre à 65 μ .

Enfin, pour l'iodoforme nous n'avons remarqué qu'une seule bande à 22 μ , les autres bandes se trouvant dans une partie de notre région où les déterminations expérimentales ne sont pas assez nombreuses.

L'identification des fréquences observées, tant par l'effet Raman que dans l'infrarouge, avec les modes de vibration indiqués a été réalisée par Cabannes et Rousset ⁽¹⁾ et Kohlrausch ⁽²⁾; ceci nous a permis de tracer le tableau suivant.

On constate que les valeurs que nous avons obtenues sont en bon accord avec les nombres trouvés par l'effet Raman.

			$\delta_{1,2}$	δ_3	ν_1	
CHCl ³	I. R.	{ $\lambda(\mu)$	37,5	27,2	—	
	(auteur)	{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	266	367	—	
	I. R.	{ $\lambda(\mu)$	—	—	14,98	
	(Lecomte)	{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	—	—	667	
	R.	{ $\lambda(\mu)$	38,3	27,3	14,98	
		{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	261	366	667	
CHBr ³	I. R.	{ $\lambda(\mu)$	65	46,5	—	
	(auteur)	{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	154	215	—	
	I. R.	{ $\lambda(\mu)$	—	—	18,58	
	(Lecomte)	{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	—	—	538	
	R.	{ $\lambda(\mu)$	65	45	18,58	
		{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	154	222	538	
CHI ³	I. R.	{ $\lambda(\mu)$	—	—	22	
	(auteur)	{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	—	—	454	
	I. R.	{ $\lambda(\mu)$	89	72	21,5	
	(Lecomte)	{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	112	139	467	
	R.	{ $\lambda(\mu)$	—	—	—	
		{ $\nu(\text{cm}^{-1})$	—	—	—	

⁽¹⁾ J. CABANNES et A. ROUSSET, *Ann. Physique*, 19, 1933, p. 229.

⁽²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH. *Z. physik. Chem. (B)*, 28, 1935, p. 340.

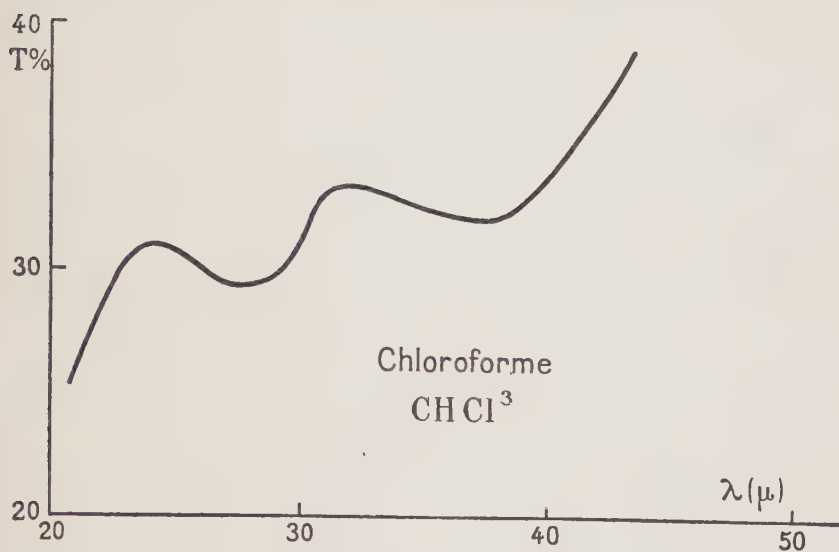


Fig. 60.

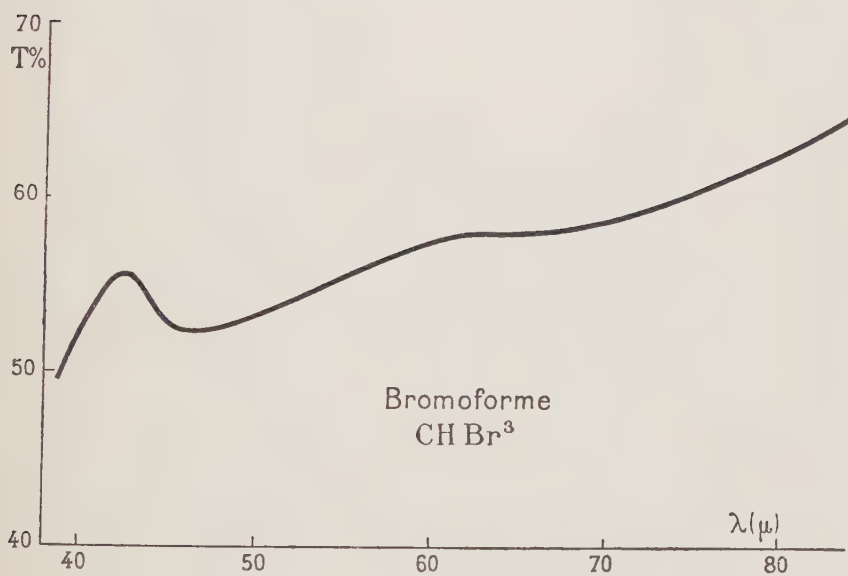


Fig. 61.

C) DÉRIVÉS TÉTRAHALOGÉNÉS

Nous avons étudié le tétrachlorure de carbone qui a une structure analogue à celle du méthane et l'on admet généralement que les quatre atomes de l'halogène se placent aux sommets d'un tétraèdre régulier, avec l'atome de carbone au centre de ce tétraèdre. Il y a neuf degrés de liberté internes, mais la symétrie moléculaire réduit le nombre des fréquences distinctes à quatre : une simple, une double et deux triples.

Les fréquences triples sont seules actives dans l'infrarouge et une seulement se trouve dans la région de notre étude : elle doit être égale à 311 cm^{-1} d'après les calculs de Trumphy ⁽¹⁾.

Nous avons étudié entre 20 et 60 microns la transmission d'une solution de CCl_4 dans de la paraffine (Kahlbaum, P. F. 68-70°C.) et sur le graphique de la page 134 on voit très nettement apparaître une bande d'absorption vers $33\text{ }\mu$ (303 cm^{-1}) en bon accord avec les observations de Strong ⁽²⁾ et les prévisions de Trumphy.

II. — ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DU BENZÈNE ⁽³⁾

Nous avons étudié la transmission de quelques dérivés du benzène dont nous devons la plupart à l'obligeance de M. le professeur Wibaut. Nous les avons pulvérisés et déposés entre deux plaques de paraffine. Ce mode opératoire est particulièrement intéressant, car il permet l'examen de substances en général peu ou pas solubles et il ne réclame que des quantités très faibles de produits.

Le tableau ci-après contient les positions des bandes observées (en μ) et entre parenthèses les fréquences (en cm^{-1}).

(1) B. TRUMPHY, *Zeitschr. f. Phys.*, 66, 1930, p. 790.

(2) J. STRONG, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1818.

(3) *Comptes Rendus*, 206, 1938, p. 337.

I.	II.		III.	(IV).
	a.	b.		
Hexachlorobenzène.....	37, 7 (265)			
Pentachlorobenzène.....	35 (285)			44 (227)
Tétrachlorobenzène (1.2.3.4).....	33 (303)			52 (192)
Dichlorobenzène-(1.4).....	24 (416)			
Tétrachloroaniline ⁽¹⁾		38, 5 (259)		53 (188)
Pentachloroaniline.....		37, 7 (265)		52 (192)
Pentachlorophénol.....		37, 7 (265)		51, 8 (193)
Trichloro-(1.2.5)-dinitro-(3.6)-benzène.....		38, 5 (259)	38, 5 (259)	
Hexabromobenzène.....	47 (212)			
Tétrabromobenzène-(1.2.4.5).....	39 (256)			
Dibromobenzène-(1.4).....	36, 5 (273)			
Tribromo-(2.4.6)-dinitro-(1.3)-benzène.....		46, 5 (215)	38, 5 (259)	
Tribromo-(1.3.5)-trinitro-(2-4-6)-benzène.....		46, 5 (215)	39, 5 (253)	
Diiodobenzène-(1-4).....	50 (200)			
Monoiodo-(4)-dinitro-(1-3)-benzène.....		56 (178)	38, 5 (259)	
Diiodo-(4.6)-dinitro-(1.3)-benzène.....		56 (178)	38 (263)	
Hexaéthylbenzène.....	34 (294)	46 (217)		

(¹) Pour ce composé, de la collection de M. Delépine, préparé par Jungfleisch en 1865, la position des substitués n'est pas précisée.

Les bandes qui y figurent paraissent obéir aux régularités suivantes :

1° Lorsque l'on passe d'un dérivé hexahalogéné à un dérivé penta- ou tétrahalogéné, puis à un dérivé dihalogéné, l'une des bandes, marquée *a* (colonne II), se déplace très notablement et régulièrement vers de plus courtes longueurs d'onde. L'autre bande, marquée *b* (colonne II), pour un même halogène, semble peu sensible aux substitutions. Ces deux bandes se trouvent situées à des longueurs d'onde croissantes quand on passe des dérivés chlorés aux dérivés bromés et iodés.

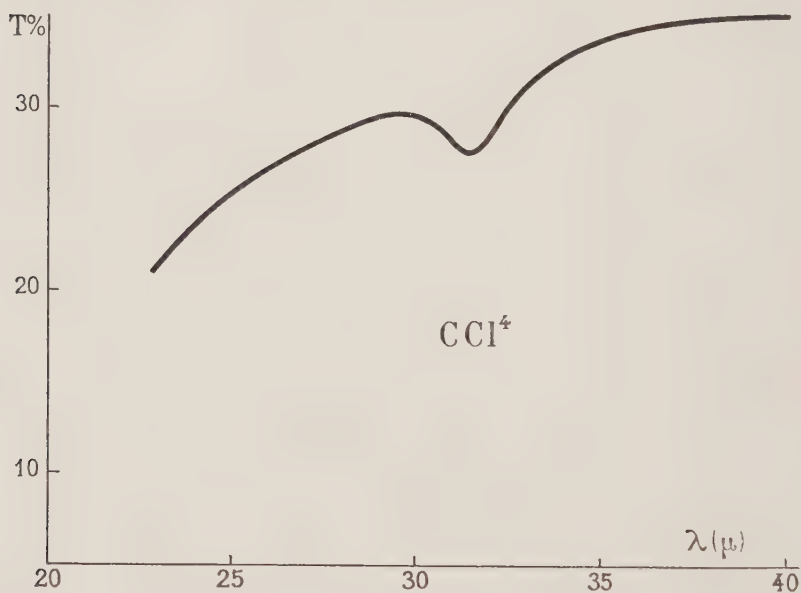


Fig. 62.

2° Les bandes situées dans la colonne I n'apparaissent que pour les composés contenant NH² ou OH. Comme ces radicaux ont des masses voisines on s'explique qu'elles soient presque à la même place.

3° Dans la troisième colonne sont portés des maxima d'absorption qui se présentent dans tous les dérivés nitrés que nous avons examinés. L'influence de l'halogène reste très faible. Peut-être s'agit-il de la fréquence de déformation du groupement NO² (1).

(1) Pour le trichlorodinitrobenzène nous n'observons qu'une bande, assez large, qui représente probablement à la fois l'influence de NO² et celle de Cl.

4° La dernière colonne ne contient des bandes que pour les dérivés chlorés. Nous pensons que celles qui leur correspondent pour les dérivés bromés ou iodés tombent en dehors de notre région d'étude, vers de plus grandes longueurs d'onde.

L'interprétation de ces résultats reste assez difficile. Les dérivés hexahalogénés ne possèdent qu'une bande très forte que nous pensons due à un mouvement gauche de vibration du plan des atomes de carbone par rapport au plan des atomes d'halogènes ⁽¹⁾.

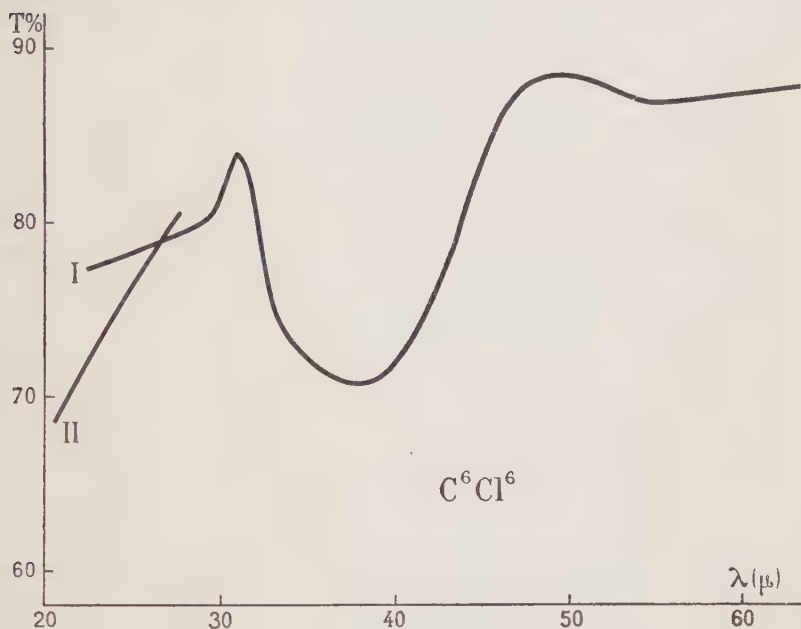


Fig. 63.

Elle aurait dès lors la même origine que celle qui a été observée par MM. Lecomte et Lambert ⁽²⁾, à 14,75 μ pour le benzène. D'après la théorie, cette vibration gauche (inactive dans l'effet Raman) doit correspondre à une absorption très grande, ce qui est bien conforme à nos observations, comme le montre la courbe relative à C⁶Cl⁶.

(1) Pour l'hexaéthylbenzène, nous pensons que la bande située vers 34 μ correspond également à ce mode de vibration. Le maximum d'absorption de 46 μ proviendrait de vibrations dues à la chaîne carbonée.

(2) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 77.

Lorsqu'on passe de ces dérivés hexahalogénés aux autres composés, la symétrie de la molécule se trouve diminuée et d'autres vibrations deviennent actives, c'est ce qui explique que la complexité des spectres augmente.

Isomérisie. — Nous avons recherché si l'isomérisie avait une influence sur la position des bandes observées. Nous avons, à cet effet, étudié les trois tétrachlorobenzène. Nous n'avons observé aucun déplacement assez sensible pour être décelé par notre méthode d'investigation.

III. — ÉTUDE DE L'HEXACHLORÉTHANE ET DE L'HEXABROMÉTHANE

Nous avons pulvérisé ces corps et, après les avoir déposés entre deux plaques de paraffine, nous avons étudié leurs transmissions.

Dans la région allant de 20 à 60 microns, nous avons observé des bandes dont les longueurs d'ondes sont les suivantes.

Corps	$\lambda(\mu)$			
C^2Cl^6	28	33	43	52
C^2Br^6	30,5	42,5	52	—

Il ne nous semble pas possible, pour l'instant, de donner une correspondance entre ces bandes et celles qui ont été observées, par Coblentz ⁽¹⁾, pour l'éthane (12,2 μ , 12,5 μ , 13,2 μ).

IV. — TRANSMISSION DE L'ÉTHYLÈNE PÉRIODÉ : C^2I^4

Nous avons, suivant la même méthode, étudié la transmission de C^2I^4 pulvérisé, nous avons observé, trois bandes de longueurs d'onde :

$$30,5\mu, \quad 43\mu, \quad 51,5\mu.$$

⁽¹⁾ *Investigations of Infrared Spectra*-Publication Carnegie-Inst. 35. Washington. 1905.

Nous ne voyons, dans l'état actuel des connaissances, aucun rapprochement à faire avec l'éthylène dont l'étude a été faite par Coblentz ⁽¹⁾ dans la région allant de 2 à 15 microns. D'autre part, nos données sont trop sommaires pour chercher à identifier ces bandes avec l'un des cinq modes de vibration, qui sont actifs dans l'infrarouge, des molécules du type $X^2C = CX^2$, et qui furent étudiés par Mecke ⁽²⁾.

⁽¹⁾ COBLENTZ, *loc. cit.*

⁽²⁾ MECKE, *Z. physik. Chem.*, B, 17, 1932, p. 1.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de ce travail nous avons exposé la théorie générale de la dynamique des réseaux cristallins et indiqué comment il était nécessaire de conduire les calculs pour pouvoir expliquer les résultats obtenus dans l'étude expérimentale de quelques oxydes et de composés divers examinés dans la seconde partie.

Les modalités de vibration des réseaux partiels en lesquels on peut décomposer le réseau cristallin ont été précisées et l'on a défini ce qu'il fallait entendre par « fréquences principales » d'un cristal. Leur caractère d'activité dans l'infrarouge a été défini ainsi que la distinction qu'il est nécessaire de faire entre ces fréquences et celles des rayons restants. Nous avons ensuite développé une théorie des chaleurs spécifiques qui nous a conduit naturellement à une démonstration de la loi de Neumann. Des calculs numériques relatifs à NaCl et KCl montrent l'exactitude des formules que nous avons obtenues. De plus, la théorie générale montrant la liaison qui existe entre les fréquences principales et les chaleurs spécifiques, nous avons montré comment on pouvait calculer la fréquence Raman de CaF_2 en supposant connues la chaleur spécifique et la fréquence principale active dans l'infrarouge. La valeur obtenue est en bon accord avec les données expérimentales.

Nous avons décrit des montages électriques et acoustiques qui présentent de grandes analogies avec les systèmes électro-mécaniques que constituent les édifices cristallins, et ces rapprochements pourront peut-être, dans une étude ultérieure, permettre d'expliquer les anomalies dans les résultats expérimentaux. L'étude des filtres électriques a été, en effet, poussée très loin et il serait intéressant d'examiner ce qui se passerait dans un édifice cristallin, si l'on ajoutait aux forces qui s'y manifestent, et dont nous avons donné l'expression dans la première partie, des forces

nouvelles ayant la nature de résistances visqueuses (analogues aux résistances ohmiques du circuit électrique).

D'autre part, il arrive fréquemment, que, dans un mécanisme, des masses que l'on supposait négligeables, ou des liaisons que l'on supposait parfaitement rigides introduisent des degrés de liberté nouveaux révélés par des maxima supplémentaires dans les courbes de résonance, comme en fait la remarque M. Le Corbeiller dans son livre sur l'Electro-Acoustique ⁽¹⁾. C'est là où il faut sans doute voir une des causes des maxima secondaires que l'on observe parfois dans certains cristaux : dans notre théorie, nous avons, en effet, négligé la présence des électrons qui gravitent autour des noyaux et elle introduit, à n'en pas douter, des degrés de liberté nouveaux.

Dans la seconde partie de ce travail nous avons étudié :

I) Des oxydes cristallisant dans des systèmes analogues à celui du sel gemme et nous avons pu, en utilisant des résultats exposés dans la première partie, calculer leurs compressibilités : nous avons opéré sur des poudres et, pour certains cristaux, les valeurs que nous avons obtenues sont conformes aux résultats expérimentaux. Cette méthode est intéressante, car, autrement, pour déterminer ces grandeurs directement il est nécessaire, ou bien de posséder un cristal de dimensions assez grandes, ou bien, si cette condition n'est pas remplie, de mesurer la compressibilité d'un liquide, de mesurer ensuite la compressibilité de ce liquide après y avoir placé les particules du cristal à étudier, et de déduire de ces mesures, après de nombreuses corrections, la compressibilité du composé envisagé.

Nous avons étudié également la structure fine de certaines des bandes observées, et nous avons montré comment les hypothèses, faites à ce sujet dans la première partie, permettaient d'expliquer la présence des bandes supplémentaires.

Nous avons étudié de plus quelques oxydes du type $X - O$, de systèmes cristallins divers, et nos résultats sont en accord avec les résultats de Brester.

II) Nous avons examiné des oxydes de forme $X - O^2$ et $X^2 - O^3$ et montré comment la structure du réseau cristallin intervenait dans les modalités de vibrations. Les variations des longueurs

⁽¹⁾ LE CORBEILLER, *Electro-Acoustique*, Chiron, Paris, 1934.

d'onde principales avec le nombre atomique du métal qui figure dans ces oxydes ont été étudiées et on a constaté qu'elles croissaient linéairement avec lui.

III) Nous avons examiné quelques dérivés du fluor et du cuivre et nous avons retrouvé les longueurs d'onde des bandes observées en utilisant la formule de Lindemann, et celle de Madelung.

IV) Les spectres d'absorption de ClO^3 , BrO^3 et IO^3 , ont été observés et l'on a trouvé les bandes que l'effet Raman laissait prévoir. Nous en avons déduit que ces ions possédaient probablement une structure pyramidale.

V) Nous avons étudié quelques corps organiques, tant à l'état solide qu'à l'état liquide.

Pour les dérivés halogénés du méthane, nous avons retrouvé les fréquences que permettait de prévoir l'effet Raman et qui sont actives dans l'infrarouge lointain.

Pour les dérivés halogénés du benzène, nous avons remarqué une bande très forte que nous comparons à une bande analogue observée dans le spectre du benzène, et le mode de vibration qui doit lui correspondre a été également signalé.

En résumé, la méthode des Rayons Restants, bien que son application ait été jusqu'ici relativement restreinte, semble conduire à des résultats suffisamment précis pour que l'on puisse procéder à des vérifications de formules déduites de considérations théoriques.

Nous espérons que des mesures nouvelles nous permettront de confirmer ces dires en même temps qu'elles nous conduiront à préciser quelques points que nous nous sommes contentés de signaler ici.



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

PRODUCTION DES ONDES RADIOÉLECTRIQUES
DE TRÈS COURTES LONGUEURS D'ONDE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 Mai 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
PREMIÈRE PARTIE	
INTRODUCTION	1
CHAP. I. — Représentation des réseaux cristallins	5
CHAP. II. — Forces s'exerçant entre les particules dans les cristaux polaires	12
CHAP. III. — Propagation des ondes dans les milieux discontinus à structure réticulaire	19
CHAP. IV. — Les fréquences caractéristiques et les rayons restants...	35
CHAP. V. — Quelques problèmes d'électricité et d'acoustique	48
CHAP. VI. — Application de la théorie des réseaux cristallins à la théorie des chaleurs spécifiques des solides.....	53
DEUXIÈME PARTIE	
INTRODUCTION	65
CHAP. I. — Dispositif expérimental.....	66
CHAP. II. — Procédés d'expérimentation	88
CHAP. III. — Etude d'oxydes de type $X - O$	95
CHAP. IV. — Etude d'oxydes de type $X - O^2$ et $X^2 - O^3$	105
CHAP. V. — Etude de quelques dérivés du Fluor, du Cadmium, du Zinc et du Cuivre	113
CHAP. VI. — Etude de la structure des chlorates, bromates et iodates.	122
CHAP. VII. — Etude des dérivés halogénés du méthane et du benzène..	126
CONCLUSIONS	138

IMPRIMERIE R. BUSSIÈRE. — SAINT-AMAND (CHER). FRANCE. — 21-10-1938

